

TRATTATO
DI CHIMICA

DI J. J. BERZELIUS

TRADOTTO A PARIGI

PER M. ESSLINGER

SUI MANOSCRITTI INEDITI DELL' AUTORE

E SULL' ULTIMA EDIZIONE TEDESCA

RECATO IN ITALIANO DA F. DU PRÈ

I.ma PARTE. — *CHIMICA-MINERALE.*

TOMO II, P. I.





VENEZIA.

DAL PREMIATO STABILIMENTO
TIPOGRAFICO, CALCOGRAFICO E LIBRARIO
DI GIUS. ANTONELLI, EDITORE.

M. DCCCXXXI.



TRATTATO

DI CHIMICA

III. METALLI ELETTROPOSITIVI CHE FANNO PRINCIPALMENTE L'UFFICIO DI ELEMENTO ELETTROPOSITIVO NELLE COMBINAZIONI SALINE.

1.° *Dell' oro.*

L' oro non incontrasi in natura che in piccole quantità; se ne trova quasi in tutti i paesi, benchè maggiormente abbondi nei climi più caldi del globo. Trovasi mai sempre allo stato nativo, ora puro, ora meschiato con solfuri o con arseniuri metallici. Accompagna sovente il solfuro di ferro, e dietro le esperienze di Gahn esiste appena una pirite in cui non si possa scoprire vestigio d' oro, esaminandola colla dovuta esattezza. Nell'America meridionale e nei monti Ural in Siberia se ne trova in maggior copia, e lo si ritrae più facilmente. Incontrasi d'ordinario in grani più o meno voluminosi, mescolati alla ghiaia, alla sabbia ed alla terra, o trascinato unitamente alla sabbia nelle riviere. Nel 1826, nella miniera Zarevvo-Alexandrovvsck, nell' Ural, si trovò un pezzo d' oro nativo del peso di 10 chilogrammi e mezzo; era accompagnato da altri pezzi di uno a due chilogrammi. Le principali miniere d' oro dell' Europa esistono in Ungheria.

Dopo che l' oro venne spogliato dalla più parte delle materie straniere coi lavacri e colla levigazione, adoprasi il mercurio per estrarlo dalle sue miniere; l' eccesso di mercurio si fa passare attra-

verso una sottil pelle di camoscio, e si distilla il residuo ; il mercurio si volatilizza, e rimane l'oro il più delle volte accompagnato da una certa quantità d'argento. Ecco come si opera per conoscere la ricchezza delle miniere d'oro : disciogliesi l'oro nell'acqua regia, coll'evaporazione si scaccia l'acido eccedente, e nel liquore si versa una soluzione di solfato ferroso, la quale precipita l'oro ; lo si raccoglie sopra un feltro che si è prima pesato, lo si lava e si asciuga. Il solfuro di ferro aurifero si assaggia, polverizzando il solfuro e trattandolo coll'acido nitrico fumante, il quale non discioglie nè l'oro nè lo zolfo. Quest' ultimo si separa volatilizzandolo colla calcinazione in un crogiuolo, e l'oro rimane nel fondo. Tale assaggio diviene forse ancor più facile, arrostendo il solfuro di ferro finchè sia il zolfo intieramente bruciato, polverizzando il residuo, e lavandolo con molta acqua per ispogliarlo delle parti leggiere; rimane l'oro, e può venir privato delle ultime porzioni di ossido ferrico mediante l'acido idroclorico, che discioglie quest' ossido. Secondo Boussingault, si può a tal modo far l'assaggio sopra cinquanta grani, lavando la pirite arrostita e polverizzata in un tubo di vetro un po' largo chiuso ad un' estremità.

Per purificare l'oro come trovasi ordinariamente in commercio, lo si discioglie nell'acqua regia, e nella soluzione si versa del solfato ferroso; lavasi il precipitato, si fa digerire con acido idroclorico, poi si raccoglie in un bottone fondendolo con nitro e borace.

Il colore e le proprietà fisiche dell'oro sono generalmente conosciute. L'azione dell' aria e del fuoco non altera il suo splendore. In istato di purezza è più malleabile di tutti gli altri metalli, e molle quasi quanto il piombo; acquista durezza battendolo, e, se è allegato ad un altro metallo, si fende continuando a batterlo; perciò è necessario roventarlo di tratto in tratto, per poterlo battere finchè siasi convenevolmente assottigliato. La sua duttilità si può dir non ha limiti ; un grano d'oro può stendersi in un filo lungo 500 piedi, e riducesi questo metallo in foglie che non hanno più di

$\frac{1}{200000}$ di pollice di spèssezza; la sua estensione oltrepassa ancor questo limite nei tessuti d'oro. Si ricopre un cilindro d'argento con $\frac{1}{48}$ del suo peso d'oro; poi si tira il cilindro in un filo, tre aune del quale pesano un grano, e l'oro ne costituisce $\frac{1}{86}$ del volume. Reaumur coprì 360 parti d'argento con una parte d'oro, e tirò il tutto in un filo, del quale sei piedi pesavano un solo grano. Questo filo venne poi schiacciato sotto il laminatoio fino alla larghezza di $\frac{1}{48}$ di pollicé, per cui si allungò nel tempo stesso di un quarto. Con tutto ciò il microscopio non potè farvi apparire il più piccolo punto, ove l'argento non fosse ricoperto; la pellicola d'oro pertanto era uguale a $\frac{12}{1000000}$ di pollice. A questa grande estensione, l'oro congiunge molta tenacità; dietro l'esperienze di Sickingen, un filo d'oro, lungo due piedi di $\frac{3}{10}$ di linea di diametro, sostiene circa 16 $\frac{1}{2}$ libbre prima di rompersi. L'oro è meno fusibile dell'argento e del rame, ed esige circa + 705 gradi termometrici per fondersi. Allora risplende d'un colore verde mare, che ritorna giallo raffreddandosi. È poco volatile, e può tenersi lungamente fuso nei nostri fornelli ordinarii, senza che scemi di peso; ma facendolo fondere al fuoco d'un grande specchio ustorio, si volatilizza, e una piastra di argento, tenutavi sopra ad alcuni pollici di distanza, trovasi dorata dai vapori di esso. Se si lascia una gran massa di oro fuso raffreddarsi lentamente, la parte che prima solidifica si cristallizza in corte piramidi a quattro faccie. L'oro si restringe raffreddandosi piucchè qualunque altro metallo, per cui non potrebbesi usarlo in opere fuse. Il peso specifico dell'oro varia fra 19,4 e 19,65, secondo che venne più o meno compresso. Fuso col borace, il suo colore diviene più pallido: ma riacquista il color giallo quando si fa fondere con nitro e sal marino.

Ossidi d'oro. L'oro ha meno affinità per l'ossigeno di ogni altro metallo. Solo, non si ossida pel contatto dell'aria a nessuna temperatura, quantunque, in combinazione con altri corpi ossidati, possa ridursi allo stato di ossido e perfino essere vetri-

ficato. Si pretese che ad un' altissima temperatura, l'oro ardesse e si convertisse in ossido porpora, per esempio, mediante le scariche elettriche, oppure esponendolo ad una corrente accesa di gas idrogeno e gas ossigeno. Ma ciò non è, in gran parte, che un' illusione ottica, proveniente da ciò che l' oro si volatilizza ad altissima temperatura, e che allo stato di estrema divisione in cui trovasi, condensandosi, il suo colore è porporino. Infatti è pochissimo probabile possa ossidarsi alla temperatura, a cui il suo ossido si ripristina; d' altra parte si ottiene questa polvere porporina ugualmente, quando dei fili d'oro vengono volatilizzati dalla scarica elettrica nel gas idrogeno, e allorchè l'oro viene precipitato da una dissoluzione allungatissima col mezzo di corpi che lo ripristinano. Se adunque in tal caso v' ha ossidazione, essa non può avvenire che nel tempo del raffreddamento, la massa divisa trovandosi a contatto coll' aria in un gran numero di punti.

Non è peraltro del tutto incredibile che l' oro possa avere un ossido porpora, quantunque non se ne abbia ancora una prova. Fino ad oggi non conosciamo con certezza che due gradi di ossidazione dell' oro.

1.° *Ossido auroso.* Lo si ottiene versando a freddo una soluzione di potassa caustica sul cloruro auroso; esso n'è decomposto, e si separa una polvere ch' è l' ossido auroso. Quest' ossido viene in parte disciolto dalla potassa; ma non vi si mantiene lungamente, e comincia ben tosto a decomporsi, formandosi dell' ossido aurico e dell' oro metallico; quest' ultimo riveste il vetro, e, veduto per trasparenza, sembra verde, assolutamente allo stesso modo di una foglia d' oro riguardata alla medesima guisa.

L' ossido auroso è formato di 96,13 parti di metallo, e 3,87 di ossigeno; ne segue ch'esso è, dopo gli ossidi uranoso e mercurioso, la base salificabile che contiene meno ossigeno.

2.° *L'ossido aurico* può prepararsi in differenti modi. Il migliore, secondo Pelletier, è quello di sciogliere il cloruro auri-

co nell' acqua, digerire la soluzione con leggerissimo eccesso di magnesia; l'ossido aurico si precipita combinato colla magnesia, ed una piccola quantità ne resta nel liquido allo stato di aurato magnesico. Lavasi bene il precipitato coll' acqua, finchè questa non si colori più in giallo aggiungendovi dell'acido idroclorico; poi si fa digerire la combinazione coll' acido nitrico, il quale discioglie la magnesia, nonchè qualche vestigio di ossido aurico, ma lascia la maggior parte di questo senza disciorlo. Impiegandosi l' acido nitrico diluito, ottiensi un ossido chiaro, giallo-rossastro, ch' è un *idrato aurico*; adoprandosi l' acido concentrato, l' ossido è anidro, nero o bruno carico. Invece di magnesia, si può anche adoperare l' ossido zinchico. Se vuolsi precipitare il cloruro aurico con un alcali, è necessaro aggiungerne meno che non ne occorre alla saturazione del cloro. Ottiensi così dopo alcune ore o in minor tempo, se il miscuglio si è fatto a caldo, un precipitato giallo chiaro, riguardatosi per lungo tempo come un sottomuriato aurico, dal quale potevasi estrarre il cloruro d'oro lavandolo con acqua bollente. Se le dissoluzioni sono concentrate, e si adoprino calde, ottiensi l' ossido anidro di color carico. L'ossido precipitato da un alcali, ne ritiene, e bisogna spogliarnelo coll' acido nitrico. L' idrato aurico devesi asciugare senza il soccorso del calore, e fornisce una massa di un bruno castagna, la cui spezzatura è vetrosa. Diseccandolo a + 100 gradi, si restringe prontamente, perde la sua acqua, diviene nero, e si ripristina in parte. Nel primo caso, disciogliesi senza residuo nell' acido idroclorico; nel secondo resta dell' oro non disciolto. Conservando per lungo tempo l' ossido aurico, anche all'oscuro, si ricopre poco a poco d'una brillante pellicola d'oro; il quale effetto producesi rapidamente allorchè si espone ai raggi solari, od anche soltanto alla luce del giorno. Riscaldato fino al rosso nascente, si decompone, svolge dell'ossigeno, e rimane l' oro. Fummo per lungo tempo nell'incertezza sulla natura chimica dell'ossido aurico. Un lavoro interessante di J. Pelletier il giovane ci ha illuminati in tale proposito.

Questo chimico ha dimostrato che l'ossido aurico è pochissimo dotato delle proprietà che caratterizzano le basi salificabili, e che l'acido idroclorico è il solo acido che lo discioglie. La dissoluzione dell'ossido aurico negli acidi nitrico e solforico concentrati, lungi dal somigliare alla combinazione d'una base con un acido, è piuttosto analoga alle soluzioni degli acidi metallici negli acidi. Esso n'è precipitato dall'acqua. L'oro peraltro si discioglie, secondo Mitscherlich, nell'acido selenico, colla formazione di un selenito aurico. Al contrario, l' ossido aurico possede ad alto grado la proprietà di unirsi cogli alcali, e formare con essi dei sali particolari, pressochè scoloriti: l'acqua non lo separa da queste combinazioni, ma tutti gli acidi ne lo precipitano, eccettuato l'acido idroclorico. Pelletier ha dimostrato, che la dissoluzione alcalina d'oro, che ottiensi aggiungendo un eccesso di alcali ad una dissoluzione di cloruro aurico, non è un sottosale doppio, e che la stessa combinazione può essere ottenuta senza l'intervento dell'acido idroclorico. Egli trattò colla potassa caustica l' ossido aurico ben lavato, ottenuto precipitando il sale aurico con un eccesso di magnesia; l'ossido aurico restò disciolto, e formò coll'alcali una combinazione scolorita, che lasciò deporre dell'ossido aurico coll'evaporazione, acquistò un color giallo quando vi si versò l'acido idroclorico, perchè si è formato un cloruro aurico, e diede, coll'acido nitrico, un precipitato di idrato aurico. Pelletier trovò inoltre che facendo bollire l'ossido aurico con una soluzione di cloruro potassico o sodico, acquista un color giallo, nonchè la proprietà di reagire alla maniera degli alcali, e contiene del cloruro aurico e dell'aurato potassico. Se la si diluisce in sì grande quantità d'acqua che divenga scolorita, e se vi si aggiunge poi dell'acido idroclorico, riprende il color giallo, per effetto della decomposizione dell'aurato. Le terre alcaline producono gli stessi fenomeni degli alcali. Quando si soprasatura una soluzione d'oro colla barite, ottiensi un precipitato che è un suraurato baritico, ed il liquore scolorito contiene del cloruro baritico e dell'aurato baritico. Coll'evaporazione, la terra si converte in carbonato, e si preci-

pita coll' ossido aurico sotto forma di una polvere violetta. Questi aurati sono pochissimo conosciuti finora; si sa soltanto che esistono. Il solo che siasi un poco più studiato, è l' aurato ammonico, conosciuto ordinariamente sotto il nome di *oro fulminante*; appellazione ch'ei deve alla proprietà di decomporsi con una terribile detonazione quando lo si riscalda dolcemente. Lo si ottiene precipitando una dissoluzione di cloruro aurico con un eccesso di ammoniaca, colla quale lo si lascia digerire; si raccoglie il precipitato sopra un feltro, si lava con acqua bollente finchè il liquore che feltra non intorbidi più la soluzione d' argento; poi si fa diseccare sopra carta in luogo caldo, la cui temperatura non possa arrivare a quella dell' acqua bollente. Esistono due specie d' oro fulminante. L'una è d'un giallo carico, e formasi quando si precipita la soluzione d' oro con piccola quantità d' ammoniaca: è dessa una combinazione di aurato ammonico con una certa quantità di cloruro aurico, che, distillato in istorta di vetro con dieci a dodici volte altrettanta silice in polvere fina, produce dell' acqua, dell' acido idroclorico e del gas nitrogeno. L' oro rimane allo stato metallico coll' acido silicico, che acquista così un aspetto bruno rossastro. Quest' oro fulminante esige per detonare una più alta temperatura che l' altro, e lo strepito che produce non è fortissimo. Al contrario, l'oro fulminante ben lavato, fattosi bollire con acqua ammoniacale, o meglio anche con un' acqua contenente della potassa caustica, è d' un color bruno giallastro traente al porpora; diseccato, detona facilissimamente con grande strepito, accompagnato da piccola fiamma. Fa esplosione, sì riscaldandolo un poco al disopra del grado dell' ebollizione dell' acqua, sì per una forte percossa di martello; se la quantità n' è considerabile, fora la piastra metallica su cui viene posto. Riscaldato in vase abbastanza forte per non rompersi, brucia lentamente senza detonazione; lo stesso avviene quando si mesce con una grande quantità di polvere qualunque e si riscaldi il miscuglio. La preparazione di quest' oro fulminante esige molte precauzioni, e non debbesi serbarlo che sotto acqua; nemmeno questo modo di conservazione è interamente

sicuro; la sua composizione non venne determinata. Bruciandolo in vasi chiusi, trovasi un poco d'ammoniaca fra i prodotti della combustione, che consistono in acqua ed in gas nitrogeno. Scheele decompose l'oro fulminante meschiato con solfato potassico in una storta, al cui orificio aveva attaccato una vescica bagnata. Egli ottenne una quantità di sale ammoniaco, equivalente a circa la trentesima parte dell'oro fulminante, e di più ottenne dell'acqua, dell'ammoniaca e del gas nitrogeno. Dietro questo risultato, l'oro fulminante conterrebbe più ammoniaca che non ne occorre per la decomposizione dell'ossido aurico; ma deesi presumere, che Scheele siasi servito della specie d'oro fulminante citata la prima. Proust trovò, che 100 parti d'oro fulminante, decomposte col gas solfido idrico, davano 73 parti d'oro. Ciò che v'ha di più verisimile, è che l'oro fulminante puro sia composto talmente, che l'ammoniaca e l'ossido aurico si decompongano l'un l'altro esattamente; e, se contiene nel tempo stesso una tale quantità di acqua, che l'ossigeno di questa sia eguale all'ossigeno dell'ossido aurico, in tal caso contiene 74 $\frac{1}{2}$ per cento d'oro. E' anche probabile che l'acido idroclorico che vi si trova, e che diffonde l'odore del cloro quando si decompone l'oro fulminante colla percossa, dipenda perchè la preparazione non fosse stata ben lavata. Per ripristinar l'oro che trovasi nell'oro fulminante, bisogna digerirlo coll'acido idroclorico diluito, e nel liquido porre del ferro, dello zinco, o del mercurio, i quali ripristinano l'oro. Si perviene allo stesso risultamento gettando l'oro fulminante per piccole porzioni in un solfuro fuso, o triturandolo con grande quantità di borace, e facendo fondere il miscuglio. L'affinità dell'ossido aurico per l'ammoniaca è si possente, ch'esso la toglie a tutti gli acidi. Quando si fa digerire l'ossido aurico col solfato ammonico formasi dell'oro fulminante, ed il liquore diviene acido.

L'ossido aurico si combina, mediante la fusione, con differenti flussi vetrosi, e loro comunica un color di rubino. A tale effetto, adoprasi particolarmente una combinazione di ossido stagnico e di oro, le cui proporzioni non sono ancor conosciute, cui si è dato il nome di *por-*

pora di Cassius. Ecco il metodo con cui ottiensi la più bella porpora d'oro. Si discioglie l'oro in un miscuglio di acido nitrico e sale ammoniaco; si evapora la soluzione fino a secchezza, e si ridiscioglie il sale nell'acqua. Prendesi allora una dissoluzione di stagno puro di Malacca, fatta con quattro parti di acido nitrico ed una di acido idroclorico diluito con metà del suo peso di alcoole; non si mette che poco stagno per volta nel liquor acido, il quale tiensi raffreddato quanto è possibile nel tempo della dissoluzione. Così disciolto lo stagno, si allunga il liquore con ottanta volte altrettanta acqua; siccome il colore del precipitato dipende particolarmente dallo stato di diluizione in cui trovasi il liquore, è necessario regolare accuratamente il metodo di diluirlo. A tale oggetto, versasi un poco della soluzione di stagno in quattro bicchieri, ed in ciascun bicchiere si aggiunge una quantità di acqua che vada aumentando in una certa proporzione; indi si bagna un tubo di vetro nella soluzione d'oro, e si assaggia in qual bicchiere ottengasi il più bel colore quando vi s'immerge il tubo. Dopo ciò, si diluisce tutta la soluzione di stagno in una quantità d'acqua proporzionale a quella che trovasi di questo bicchiere; finalmente vi si versa goccia a goccia la dissoluzione d'oro. Ottiensi a tal modo un liquore di un bel colore di porpora, ch'è trasparente, e dal quale la porpora si precipita poco a poco mentre il liquore si scolorisce. Si feltra e si lava la porpora. Se in vece di osservare queste precauzioni si uniscono le soluzioni allo stato concentrato, formasi un precipitato bruno nerastro, il quale è una lega d'oro e di stagno, che acquista sotto il brunitojo uno splendore metallico giallo, e che, riscaldata in un crogiuolo, si fonde, e fornisce un regolo giallo pallido. Le dissoluzioni non abbastanza diluite forniscono bensì una specie di porpora; ma il suo colore è estremamente carico, e diviene nera colla disseccazione. La porpora di Cassius serve principalmente a colorire gli smalti ed a fare dei rubini artificiali, il che ottiensi fondendola nella composizione del vetro con cui si fa il cristallo o lo *strass*. Avviene talvolta che il colore sparisca colla fusione, ma rinasce quando tiensi il pezzo di vetro nel-

la fiamma fumante di una sostanza vegetale. L' esistenza dell' ossido stagnico non contribuisce già al colore del flusso; perciocchè si può ugualmente produrlo precipitando il cloruro aurico col nitrato mercurioso, e questo precipitato serve al medesimo uso. Secondo Marcadieu, ottiensi pure la porpora, facendo fondere l' oro collo stagno o collo zinco, e trattando la lega coll' acido nitrico, il quale lascia della porpora indisciolta. L' acido idroclorico s' impadronisce del metallo ossidabile, stagno o zinco, e lascia al fondo dell' oro metallico. Si può anche ottenere la porpora coll' oro in foglie polverizzate. Non si sa peranche con certezza in quale stato trovisi l' oro nella porpora. Varii chimici pensano ch' esso trovisi allo stato metallico, semplicemente mescolato coll' ossido stagnico; peraltro, quando si ripristina un sale d' oro mescolato con una polvere qualunque, il miscuglio produce bensì una polvere rossastra color di mattone, il cui aspetto nulla ha di metallico; ma questa polvere non possede il color chiaro e trasparente della porpora: e quando si calcina la porpora in una piccola storta, acquista lo stesso colore rossastro di mattone, e ciò prova che l' oro riprese la forma metallica per effetto della calcinazione. Inoltre, la porpora abbandona 7,5 per cento di acqua senza nessun vestigio di gas ossigeno. Risulta da ciò, che la porpora deve essere una combinazione di ossido stagnoso e di oro ad un grado particolare di ossidazione, minore di quello dell' ossido aurico, maggiore di quello dell' ossido auroso (questo è di color verde); e debbono essere uniti in tale proporzione, che l' ossido stagnoso possa combinarsi con tutto l' ossigeno che l' ossido d' oro abbandona al calore rovente. Nel tempo stesso, la porpora di Cassius è un idrato; perciocchè a + 100 gradi, ed alcuni gradi anche al disopra, conserva la propria acqua senza alterazione. Essa contiene inoltre una certa quantità di ossido stagnico, semplicemente in istato di miscuglio; quest'ossido si formò a spese dell'aria contenuta nell' acqua, impiegata a diluire i liquori, e venne precipitato dalla dissoluzione d'oro coll'acqua. Ciò che prova che la porpora non contiene nè oro metallico nè ossido aurico, si è che essa disciogliesi

nell'ammoniaca caustica, la quale in tal caso lascierebbe il metallo senza discioglierlo, o formerebbe dell'oro fulminante coll'ossido, se l'uno o l'altro di questi due corpi vi si trovasse. La dissoluzione ammoniacale è un liquido rosso carico; dal quale si precipita la porpora, allo stato di gelatina, coll' evaporazione spontanea dell' ammoniaca; quando la porpora calcinata si tratta coll' acqua regia, questa discioglie l' oro, e rimane l' ossido stagnico. La porpora umida viene decomposta dall' acido idroclorico bollente, che discioglie l' ossido stagnico e lascia l' oro; ma quando venne calcinata, l'acido clorico non l' attacca, perciocchè l' ossido stagnico riscaldato al calore rovente diviene insolubile negli acidi. Io trovai la porpora di Cassius formata di 64 parti d'ossido stagnico, di 28,35 d' oro, e di 7,65 di acqua. Se l' oro vi si trovasse allo stato di ossido aurico, l' ossido stagnoso avrebbe avuto bisogno esattamente di tutta la quantità di ossigeno contenuta nell' ossido aurico per trasformarsi in ossido stagnico; ma il metodo che si segue per preparare la porpora sembra mostrare che l' oro vi si trovi meno ossidato che nell' ossido aurico. Altri chimici rinvennero la sua composizione differente. Proust dice contenere 76 parti di ossido stagnico e 24 d' oro metallico. Oberkampf trovò nella porpora di color carico 60,18 parti di ossido stagnico e 39,82 di oro; nella porpora di color chiaro 20,58 di ossido stagnico, e 79,42 di oro. Queste differenze evidentemente dipendono da ciò che la chimica combinazione costituente la porpora di Cassius trovasi mescolata con ossido stagnico.

La difficoltà di ottenere l' ossido aurico in istato isolato, senza che se ne ripristini una parte, è cagione delle differenze che osservansi nei risultamenti dei chimici sulla di lui composizione. Io trovai ch' esso contiene 10,77 per cento di ossigeno, e che l' oro vi è combinato con tre volte più ossigeno che nell' ossido auroso. Del resto l' analisi dell' ossido aurico è un argomento difficilissimo. La proporzione di ossigeno che contiene venne determinata dietro le quantità di mercurio e di fosforo necessarie a ripristinare una certa quantità di oro.

Prima di lasciare gli ossidi d'oro, dirò ancora una parola sull'esistenza probabile d'un ossido porpora, intermedio fra i due precedenti, che formasi nella preparazione della porpora di Cassius, nonchè quando si trattano i sali d'oro con sostanze animali o vegetali. Mettendo una soluzione d'oro a contatto colla pelle, coi capelli, colle unghie o con altre parti simili, le tinge di un color porpora intensissimo che non è oro metallico, perciocchè è translucido quando le membrane sono trasparenti. La carta colorita in porpora con una soluzione d'oro, diviene dorata, quando la s'introduce umida nel gas fosfuro di idrogeno, che ripristina l'oro allo stato metallico. Mescendo una soluzione d'oro con differenti colori vegetali, essi ne vengono precipitati; il precipitato contiene l'ossido porpora, e non è decomposto dall'acido idroclorico. Oberkampf trovò che dirigendo per lungo tempo una corrente di gas idrogeno attraverso una soluzione di cloruro aurico, il liquor giallo diviene di un bel porpora, senza che formisi alcun precipitato; se si riscalda il liquore, lascia deporre dell'oro metallico e ritorna giallo. Siccome la maniera di produrre la porpora di Cassius mostra chiaramente che l'oro non vi si può trovare allo stato di ossido aurico, ne segue che venga ripristinato fino ad un certo punto; e siccome non è attaccato dagli acidi, nè nella porpora d'oro, nè in altri precipitati di color porpora, diviene probabile che quest'ossido porpora non sia una base salificabile. Non sarebbe forse possibile ch'esso costituisse un grado di ossidazione inferiore a quello dell'ossido aurico, e che fosse un grado medio fra l'ossido auroso e l'ossido aurico, perciocchè l'oro fà un salto affatto insolito per combinarsi nell'ossido aurico con una quantità di ossigeno tripla di quella ch'entra nella composizione dell'ossido auroso? Noi vedremo più lungi che l'osmio e l'iridio posseggono de'somiglianti ossidi intermedii.

Solfuri d'oro. L'oro si combina col solfo in due proporzioni:

1.º *Solfuro auroso.* Si ottiene facendo arrivare il gas solfido idrico in una soluzione acquosa e bollente di cloruro aurico. Formasi simultaneamente dell'acido solforico, dell'acido idroclorico, dell'acqua,

ed il solfuro si precipita. Esso è bruno carico, quasi nero. Dopo la diseccazione è nero in massa, e di un bruno carico in polvere, Quando si riscalda, abbandona dello zolfo, e lascia dell'oro. Non si esaminò per anche sino a qual pnnto sia esso una solfobase.

2.° *Il solfuro aurico*, che puossi chiamare ugualmente *solfido aurico*, formasi, quando si precipita a freddo col solfido idrico, una soluzione d'oro diluita con acqua. Lo si ottiene anche per via secca, facendo fondere il persolfuro di potassio con oro, in eccesso, formasi un solfoaurato potassico che può disciorsi nell'acqua. Gli acidi precipitano del solfido aurico dalla dissoluzione. Questo è una massa fioccosa, di un giallo carico, che diviene ancor più carico colla diseccazione, ed abbandona il solfo ad un dolce colore. [Tale combinazione fa l' ufficio di solfobase riguardo ai solfidi elettronegativi, e forma con essi dei solfosali particolari: ma riguardo ai solfuri elettropositivi, si comporta come un solfido. Perciò essa disciogliesi nei solfuri alcalini, scaccia coll'ebollizione il solfidoidrico dai solfoidrati. Il solfido aurico si discioglie nella potassa caustica bollente, e lascia una certa quantità di oro ripristinato; infatti, per passare allo stato di solfuro di potassio, la potassa cede il suo ossigeno, non all' oro ma al zolfo; il potassio, che risulta da tale disossidazione, si combina con una certa quantità di solfo che toglie pure all'oro; di maniera che l' oro già unito a queste due porzioni di ossigeno trovasi ripristinato.

Il solfido aurico è formato, dietro l'analisi di Oberkampf, di 80,47 parti di oro e 19,53 di solfo; ossia 100 parti di metallo si combinano con 24,27 di solfo, per produrlo; composizione la quale è proporzionale a quella dell' ossido aurico. Il solfuro auroso è formato di 92,51 parti d' oro e 7,49 di solfo.]

Fosfuro d'oro. L'oro si combina facilmente col fosforo. La combinazione è più fusibile che l' oro solo, ed ha un color pallido e quasi bianco. Calcinato all'aria libera si decompone ed il fosforo brucia. Facendo passare il gas fosfuro d'idrogeno attraverso una soluzione d'oro, si precipita prima dell' oro metallico, dietro le esperienze di Ober-

kampf; poi, allorchè il sale è decomposto, il gas che continuasi a far arrivare nel liquore si combina coll'oro, e dà origine ad una massa nera, omogenea, d' un aspetto per nulla metallico, che non viene alterata alla temperatura ordinaria dell' atmosfera; gettata sui carboni ardenti, brucia coi fenomeni che accompagnano abitualmente la combustione del fosforo, e lascia dell' oro metallico. Messo in una dissoluzione d' oro, questo fosfuro si decompone, e dà origine ad un precipitato d' oro, mentre il fosforo si acidifica. Le esperienze di Oberkampf non dimostrano se, in quest'operazione, l'idrogeno si separi dal fosforo, oppure se l' idrogeno si combini nel tempo stesso coll'oro.

S' ignora se l'oro si unisca al *carbonio*. Black trovò che cementando lungamente questo metallo fra i carboni ardenti, esso acquista il bel color giallo che a Venezia si dà ai zecchini, e di cui si fa un secreto. Per altro il color giallo non si estende oltre la superficie.

L' oro non si combina coll' idrogeno. Tuttavia Ritter pretese che impiegando alcuni fili d'oro, per decompor l' acqua colla pila, formisi al lato negativo una combinazione d' oro e d' idrogeno.

Leghe d'oro. Le combinazioni dell' oro coi radicali degli alcali e delle terre non furono per anco esaminate.

L' oro combinasi facilmente coll'arsenico. Gli stessi vapori di questo metallo, a contatto coll'oro riscaldato rovente, si combinano con esso, in maniera da produrre una massa metallica grigia e fragile, che contiene circa $\frac{1}{241}$ di arsenico; $\frac{1}{900}$ di arsenico basta a privare l'oro della sua malleabilità, senza che il suo colore ne sia alterato (1).

Trovasi l'oro combinato col *telluro* in varie miniere della Transilvania. La combinazione porta il nome di *tellurido aurico*; si comporta come elemento elettronegativo riguardo ai tellururi, e forma con essi

(1) Seguendo un ordine rigoroso, nella storia delle leghe io non dovrei parlare che di quelle formate dai metalli già da noi descritti; ma ho creduto dovermi scostare da questa regola per li metalli maggiormente impiegati, poichè appunto fra questi il lettore va naturalmente a cercare le loro leghe coi metalli di cui si fa un uso meno frequente.

dei tellurati particolari. Corrisponde per la sua composizione all'ossido aurico, e prende origine, quando si precipita il cloruro aurico col tellurido idrico oppure col tellururo potassico. Nell'oro grafico, l'oro è combinato con una doppia proporzione di telluro, in maniera di formare un *tellurido iperaurico*, unito a del tellururo argentico; quest' ultimo fa l'ufficio di base.

L' oro si unisce facilmente all' antimonio quando si fanno fondere insieme; ne risulta una lega pallida e spezzabile, che si decompone totalmente, tenendola lungo tempo fusa in un vase aperto, e ottiensi l'oro puro.

La lega d' una parte d' oro e di $\frac{1}{14}$ di platino ha un color giallo pallido, simile a quello dell'argento appannato, e possede molta malleabilità. Con una maggior quantità di platino, l'oro perde totalmente il suo colore e la sua malleabilità, e diviene refrattario all' estremo.

L' oro può far lega, mediante la fusione, coll' *iridio* col *rodio* e coll' *osmio*; forma con essi alcuni composti malleabili, che conservano abbastanza il colore dell'oro quando vi predomina.

Parti eguali d' oro e di palladio danno una lega quasi bianca; basta piccola quantità di palladio a render pallido il colore dell'oro.

L'oro e l'argento producono una lega fusibile quanto l' oro, il cui colore è più pallido. Quattro parti d'oro ed una di argento costituiscono l'*Electrum* degli antichi, il quale composto credevasi più brillante alla luce del fuoco che l'argento. Una simile lega incontrasi nel regno minerale e ricevette lo stesso nome.

Dietro le interessanti ricerche di Boussingault, le leghe d'oro e d'argento che trovansi in natura sono sempre combinazioni in proporzioni definite. La più comune di queste leghe è composta di 35,22 parti d' argento, e 64,78 d' oro; la quale proporzione è tale, che l'oro esigerebbe, per passare allo stato di ossido aurico, tre volte più ossigeno che vorrebbe l' argento per convertirsi in ossido argentico. La lega è formata di cristalli cubici di un giallo chiaro, la cui densità è 12,666, Calcolando questa sua densità dietro quella dei suoi elementi separati, dovrebbe essere 16,931; questa combinazione adunque crebbe di vo-

lume. Un'altra lega nativa, cristallizzata ugualmente in cubi, contiene 73,4 di oro e 26, 6 di argento; questa è dunque combinata con una volta e mezzo altrettanto oro della precedente. Una terza lega contiene 84,71 di oro e 15,29 di argento; cioè una quantità di oro, che, relativamente all' argento, è doppia di quella che trovasi nella prima lega. Una quarta lega è composta di 88,04 d' oro, e 11,96 di argento; cioè quattro volte più dell' oro contenuto nella prima. La sua densità è 14,7, e, dietro il calcolo, dovrebbe essere 18,223. I multipli dell'oro, in queste quattro combinazioni, sono dunque 1, $\frac{1}{2}$, 2, 4. Sembra inoltre esistano alcune leghe in altre proporzioni, ma sono più rare, ed è possibile che sieno semplici miscugli delle leghe precedenti.

Il *mercurio* si combina facilmente coll'oro, e forma seco lui un amalgama bianco, che, preparato a caldo, e lasciatolo raffreddar lentamente, forma dei cristalli dendritici o dei prismi a quattro piani. L'amalgama saturato è consistente e duro; ma si rammollisce quando lo s'impasta o si fa riscaldare. Sottomesso alla distillazione si decompone; l'oro rimane puro. Adoprasi comunemente quest'amalgama per dorare l'ottone, il rame o l'argento. A tale oggetto si snetta e si fa lucido il metallo, lo si riscalda, e si bagna con acido nitrico ed un poco di mercurio, in guisa di ricoprirnelo uniformemente; poi vi si applica l'amalgama d'oro, e se ne volatilizza il mercurio col fuoco. L'oro rimane alla superficie del metallo, a guisa d' una vernice di color bruno carico. Si copre poi la superficie di un miscuglio polveroso di nitro, sale ammoniaco, vetriolo di ferro e verderame, solo, oppure impastato con cera fusa, e si riscalda finchè la materia cominci a fumare. L' oro acquista allora un colore più chiaro, ed un poco del metallo ch' esso ricopre passa allo stato di ossido, il quale si toglie facendo bollire il lavoro in una dissoluzione d' una parte di tartaro e due di sal marino. Finalmente si polisce il metallo dorato col brunitoio o colla sanguina, il che serve nel tempo stesso a stender l'oro più uniformemente su tutti i punti della superficie metallica. La doratura sul rame o sull'ottone ha il colore dell' oro; ma quella sull' argento è sempre un poco bruna-

stra. Esiste un altro metodo per dorare l' interno dei vasi e gli oggetti che non occorre sovente di snettare. S' imbevono dei piccoli pezzi di tela di lino in una soluzione d' oro nell' acido nitrico e sal marino, si fanno seccare e si riducono in ceneri. Prendesi un pezzo di sovero liscio, leggermente incarbonato ad una estremità, si umetta, si ammolla nella cenere aurea, e si strofina la superficie del metallo finchè ne sia interamente coperta d' oro. Indi si polisce con tela fina, stesa sopra un pezzo di sovero molle. Questa doratura è suscettibile di un bellissimo polimento.

L' oro ed il rame puro formano una lega malleabile. Quella che adoprasi pei minuti giojelli comuni, la quale contiene 23,6 per 100 di rame, si appanna assai spesso coll' uso, e acquista un aspetto lordo, proveniente dalla ossidazione del rame. Si può restituire alla minuteria il colore primitivo, lavandola con un poco d' ammoniaca caustica. Il rame impuro fa perdere all' oro la sua malleabilità, e, secondo Hattchett, la moneta di rame svedese rende l'oro fragile quanto il vetro. Come dirò in seguito, si aggiunge del rame all'oro destinato ad essere lavorato o monetato.

L' oro allegato a un dodicesimo di *bismuto* produce una lega fragile gialla pallida. Basta $\frac{1}{1620}$ di bismuto a rendere l'oro spezzabile, e quando si fanno fondere l' oro ed il bismuto, l' uno vicino all'altro, la malleabilità dell' oro deteriora.

Lo *stagno* ha una grandissima affinità per l'oro. Come ho detto di sopra, si precipitano scambievolmente allo stato metallico, quando si uniscono le dissoluzioni concentrate di cloruro aurico e di cloruro stagnoso. Facendo fondere il precipitato, ottiensi una lega bianca, che non è malleabile. Quando si fonde la porpora di Cassius col nitro, lo stagno e l' oro nel tempo stesso vengono ripristinati, malgrado l' esistenza del nitro, ed ottiensi un regolo bianco. Piccola quantità di stagno non distrugge la malleabilità dell'oro, anzi diviene un poco più malleabile se lo stagno arriva ad un dodicesimo.

Il *piombo* si allega facilmente coll'oro cui fa perdere la malleabilità;

con un dodicesimo di piombo ottiensi una combinazione che ha il colore dell'oro, ma spezzabile come il vetro. Basta $\frac{1}{1920}$ di piombo per privar l'oro della sua malleabilità. I due metalli possono venir separati colla coppellazione, come dirò trattando dell'argento.

Due parti di *ottone* distruggono la malleabilità di 52 parti d'oro.

Il *nichelio* e l'oro formano una lega fragile, di color giallo pallido. Peraltro non si sa se questa lega siasi composta con nichelio scevro di arsenico.

L' oro allegato ad $\frac{1}{14}$ di *cobalto* produce una combinazione di color giallo appannato per nulla malleabile. Non lo è nemmeno, anche quando non contiene che $\frac{1}{66}$ di cobalto; ma l'oro che non ne contiene più di $\frac{1}{130}$ può essere lavorato alla fucina.

L' oro ed il ferro producono, allegandosi, una combinazione malleabile, suscettibile di esser laminata e ricevere impronti. É bianca o grigia, e può acquistare la tempera in guisa di poterla impiegare a farne istromenti taglienti.

Il *manganese* si allega all'oro e forma seco lui una massa metallica, spezzabile, di color grigio giallastro, inalterabile all'aria, che si decompone facendola roventare in vasi aperti o sottomettendola alla coppellazione.

Assaggio dell' oro lavorato. L' oro è si molle che non può adoprarsi in istato di purezza nella fabbrica delle monete e delle minuterie; per dargli qualche solidità, vi si aggiunge dell' argento o del rame, od una lega dell' uno e dell' altro. Questi miscugli vengono regolati dalle leggi come segue: una libbra, peso di marco, formata di otto oncie, peso di *orefice*, dividesi in 24 parti dette *caratti*, ciascuno dei quali contiene 12 grani. Quando l' oro lavorato contiene $\frac{1}{24}$ d'argento o di rame, dicesi ch' esso contiene 21 caratti d' oro, ec. In Isvezia gli orefici non possono impiegare l' oro a meno di 18 caratti e 4 grani. La qualità dell' oro impiegato viene determinata dal *controllo*, od ufficio dell' *assaggiatore*, il quale imprime un marchio sull' oro trovatosi buono, e rompe quello il cui titolo è troppo basso. Mi estenderò maggiormente sopra ciò parlando dell'argento.

Esistono vari metodi per assaggiar l' oro lavorato e purificarlo. Passo a indicarli in poche parole.

Si assaggia dapprima l'oro sopra una pietra di paragone, mediante i così detti aghi o lancette da assaggiare. Questa pietra (*corneenne lidienne*) è una specie di *trapp* nero e polito. Gli aghi sono piccole striscioline d' oro, allegate con differenti proporzioni d'argento o di rame; se ne hanno per ciascun semi-caratto almeno dai 15 fino ai 23 $\frac{1}{2}$, e sono fatte con cinque miscugli differenti; cioè: con argento puro e rame puro, un miscuglio di due terzi d' argento ed un terzo di rame, un miscuglio di parti uguali d' argento e di rame, finalmente, un miscuglio di un terzo d'argento e due terzi di rame. Si stropiccia l' oro che vuolsi assaggiare, sulla pietra di paragone, ed accanto il vestigio ch' esso lascia, se ne fa un altro coll'ago, il cui colore si avvicina di più. L'oro che si assaggia giudicasi allo stesso titolo dell'ago il cui vestigio metallico è più somigliante. Conosciuto così presso a poco il grado di purezza dell'oro, si riduce col martello in lamine sottili, si fa fondere in una coppella con tre volte e mezzo altrettanto argento puro che v' ha di oro fino, e con tre a quattro volte altrettanto piombo che pesa la massa totale, e se ne separa il piombo mediante la coppellazione di cui parlerò più a lungo trattando dell'argento. L'oro e l'argento rimangono; il rame si ossida unitamente al piombo e passa seco lui nella coppella. Dicesi questa operazione *inquartazione*, poichè l'oro entra per un quarto nella lega coppellata, colla quale proporzione se ne può estrarre completamente l'argento, senza che l'oro perda la sua coerenza. Riducesi la lega d' oro in una lamina sottile, che si ruotola a forma di cornetto e si fa roventare. Pesatala, s' introduce nell'acido nitrico puro, allungatissimo, e soprattutto scevro di acido nitroso e di acido idroclorico. L' argento disciogliesi, e l' oro rimane intatto. Quindi si versa sul metallo nuovamente dell' acido nitrico più forte del primo, e scevro come l' altro di acido idroclorico, e si finisce facendo bollire il liquore affine di privarlo totalmente del-

l' argento. La proporzione dell'argento essendo tale che l'oro conserva la forma di cornetto, è più facile lavarlo e pesarlo di quello che se fossesi ridotto in polvere; nel qual caso converrebbe impiegare un feltro, ed il risultato dell'assaggio sarebbe meno sicuro. Si fa bollir l' oro con acqua distillata, affinchè questa non s' intorbidi più con una soluzione di sal marino; indi si ritrae con diligenza e si fa roventare. La perdita che la massa provò colla coppellazione, indica la quantità di rame contenuto nella lega, e la proporzione dell'argento si desume dal peso dell'oro rimasto. In questa operazione, non bisogna obbliare che si discioglie dell' oro, se l'acido nitrico contiene acido idroclorico o acido nitroso; a dir vero, in quest' ultimo caso, la quantità disciolta è poco considerabile, ma basta tuttavia per rendere inesatto l' assaggio.

Il metodo che consiste a separar l' oro dall'argento o dal rame, mediante l'acido nitrico, chiamasi *spartimento*. Può anche eseguirsi in grande; ma l' oro ottenutosi non è perfettamente puro, ed al più arriva a 23 caratti e 10 grani. Le spese di questo metodo non sono compensate quando la quantità dell' oro è si piccola che non arrivi ad un grano al più.

Esistono ancora altri metodi per purificare l' oro in grande:

1° *Cementazione*. Si assottiglia l' oro, e si riveste in un crogiuolo, d'un miscuglio polveroso di quattro parti di mattone pesto, una di vetriolo fortemente calcinato, ed una di sal marino; poi lo si tiene per 16 a 18 ore ad un calore rovente. I vapori di acido idroclorico e di acido solforico che si formano in tal caso, intaccano i metalli allegati coll' oro, ed il mattone pesto impedisce la fusione della massa. Se la prima cementazione non basta a purificar l'oro, la si ripete; ma in tal caso adoprasi nitro invece di sal marino. Usasi questo stesso metodo per affinare la superficie dei pezzi lavorati dagli orefici che sono di un titolo inferiore; indi si puliscono. In tal caso la cementazione produce il medesimo effetto che il tartaro ed il sal marino, quando si fanno bollire coll' argento per ren-

derne più bianca la superficie. E' facile accorgersi che l'oro in questi lavori venne cementato, perciocchè stroppicciati sulla pietra di paragone danno il vestigio dell'oro a 24 caratti, nel qual caso si ha buona ragione di sospettare la frode. Se si taglia colle forbici un pezzo d'oro così cementato, il taglio trovasi al medesimo grado di purezza della superficie, perchè l'oro puro delle superficie segue il taglio delle forbici. Non bisogna dunque tagliare il pezzo che per metà, ed il rimanente si squarcia, e si assaggia l'interna superficie sulla pietra di paragone (1).

2° *Fusione col solfuro antimonico.* S' invernicia un crogiuolo con borace; a tal oggetto, si sparge il borace polverizzato sull' interna parete del crogiuolo, poi lo si fa fondere. In esso si fanno fondere due parti di solfuro antimonico, e vi s' introduce una parte d'oro, il cui titolo non sia al di sotto di sedici caratti. Il solfo si combina coi metalli stranieri, e l'antimonio si unisce all'oro. Si versa la lega d'oro e di antimonio, e si rimettono le scorie, che contengono ancora dell'oro, nel crogiuolo, con nuova porzione di solfuro antimonico; si ottiene allora un oro più carico di antimonio, e nuove scorie che si possono fondere un'altra volta con due parti di solfuro antimonico. Si riuniscono tutti i regoli d'oro e di antimonio, si fanno fondere di nuovo con due parti di solfuro, e si decompone, colla fusione in vasi aperti, il regolo che ne risulta. Per favorire la volatilizzazione dell'antimonio, si soffia leggiermente con un mantachetto sulla massa fusa, finchè l'oro divenga chiaro; oppure si fonde il regolo in un largo crogiuolo con tre volte altrettanto nitro, di maniera che l'antimonio resti ossidato, e l'oro rimanga allo stato metallico. Se l'oro adoprato all'affinamento è a meno di

(1) Alla zecca di Parigi, si ebbe un esempio singolare di questa estensibilità dell'oro. Alcuni luigi d'oro, che avevano circolato in commercio, vennero trovati d'un peso straordinario, per cui si sospettò contenessero del platino. Si tagliarono in due senza scoprirvi che oro; ma quando si spezzarono o si fecero disciogliere si riconobbe che erano di platino, coperti d'un leggero strato d'oro.

16 caratti, bisogna, nella prima fusione, aggiungere il solfo al solfuro antimonico.

3.° *Fusione con ossido piombico e solfo.* Fusa che siasi la massa vi si aggiunge della polvere di carbone, ed ottiensi l'oro allegato col piombo, il quale si sottomette alla coppellazione.

4.° *Si cementa* l' oro ridotto in fogli sottili, col surossido manganico, al calore cui l'oro si fonde ; poi si fonde la massa con tre volte il suo volume di vetro pesto.

Usi dell'oro. Gli usi economici dell'oro sono generalmente conosciuti. Adoprasi inoltre, atteso il suo alto prezzo ed il suo bel colore, in diversi oggetti di lusso. In questi ultimi tempi si procurò di sostituire alcune preparazioni d' oro a quelle del mercurio, nella cura delle malattie veneree, per li cattivi effetti del mercurio usato lungo tempo. L'esperienza generale non pronunziò finora un giudizio su tale proposito. L'uso dell'oro costa meno che quello del mercurio, perchè si amministra in piccolissime dosi.

2. *Dell' osmio*

L'osmio fu scoperto, nel 1803, da Smithson Tennant. Lo si trova nelle miniere di platino. Incontrasi in grani separati di splendore metallico, ordinariamente bianchi, durissimi, talvolta ritondati ed ineguali alla superficie, talvolta laminosi e cristallini, in quantità più o meno grande sparsi nelle miniere di platino; in quelle dell' Ural, ve n' ha che contengono dei grani d'osmio considerabili pel loro volume, per lo splendore e la tessitura laminare. Questi grani sono una lega d' osmio e d' iridio, un osmiuro di iridio. La stessa miniera di platino contiene pure una piccola quantità di osmiuro di iridio, che direbbesi introdotto col mezzo della fusione, e che, dopo la dissoluzione della miniera, rimane sotto forma di pagliette brillanti esilissime.

Per estrar l'osmio da questi grani, si riducono in polvere fina,

il che è difficilissimo, perchè congiungono ad una grande durezza la tenacità d' un metallo. Bisogna prima romperli con un martello di acciajo sopra una forte piastra di acciajo, nella quale s' internano talvolta; poi si riducono in polvere finissima, il che si fa con molta facilità a confronto della resistenza che offrono da principio. Per la loro triturazione si caricano di molto ferro, che si separa, facendo digerire la polvere alcune ore nell' acido idroclorico. In appresso si disecca, si mesce con una quantità al più uguale di nitrato potassico, e s'introduce il miscuglio in una piccola storta di porcellana; si luta alla storta un recipiente tubulato, dal quale parte un tubo destinato a condurre i gas (V. fig. 4, t. IV, T. I.). Si riscalda la storta dapprima lentissimamente; poi s'innalza poco a poco la temperatura, finchè, giunta al rovente bianco, non isvolgasi più gas. Il gas svoltosi si riceve nell' ammoniaca caustica. In questa operazione, i metalli decompongono il nitro, si ossidano a spese dell' acido nitrico, poi si combinano colla potassa. Il gas ossido nitrico, reso libero, trae seco una porzione d' un ossido d' osmio volatile o acido osmico, che viene assorbito dall' ammoniaca e le comunica un colore giallastro. Un' altra parte di quest'ossido volatile si depone nel recipiente sotto forma d' una massa cristallina.

In questa operazione può avvenire che la massa passi dalla storta nel recipiente. Ciò accade, sì quando adoprasi troppo nitro, il quale fuso si presenta alla superficie come una massa orizzontale che ricopresi di spuma, per lo sviluppo del gas, ed ascende nel collo della storta; sì quando siensi introdotti altri corpi combustibili nel miscuglio, la cui esistenza cagiona una deflagrazione che caccia con violenza la materia nel recipiente: i quali due accidenti è facile prevenire.

Cessato interamente lo sviluppo dei gas, si lascia raffreddare l'apparecchio, e togliesi il fiasco contenente l'ammoniaca. Si ritrae il recipiente; se ne stacca l' ossido volatile, versandovi del liquore ammonico. La massa rimasta nella storta, si discioglie nell' acqua;

la dissoluzione è di un bruno carico e contiene una combinazione di potassa coi due ossidi metallici. È necessario non filtrarla, poichè la carta la decompone in gran parte; la si versa in una storta e vi si aggiunge dell'acido nitrico in eccesso, oppure acido idroclorico; si luta un recipiente alla storta; si distilla la maggior parte del liquido a dolcisimo calore. L'ossido d'osmio passa coll'acqua, ed ottiensi un liquido scolorito, dotato d'un odor forte e disaggradevole: esso è una dissoluzione acquosa dell'ossido volatile.

Trattando dell'iridio, parleremo di nuovo della massa rimasta nella storta.

Abbiamo due metodi per estrar l'osmio dall'ossido volatile distillato, cioè dall'acido osmico.

1.° Si satura l'acido osmico con ammoniaca in eccesso, s'introduce il miscuglio in un fiasco imperfettamente otturato, si pone in luogo che possasi riscaldare dai + 40 ai + 60 gradi, e vi si lascia per alcune ore. Il liquore, prima giallo chiaro, acquista poco a poco una tinta più carica, e diviene finalmente bruno nerastro ed opaco. Allora si ritrae dal fiasco, si evapora l'eccesso di ammoniaca, sopra un feltro raccogliesi l'ossido bruno carico precipitatosi, e si lava esattamente. In questa operazione, l'acido osmico e l'ammoniaca si decompongono scambievolmente; svolgesi del gas nitrogeno con una leggiera effervescenza, si forma una dissoluzione di ossido susosmioso nell'ammoniaca, e, coll'evaporazione, la maggior parte dell'ossido si precipita. Una parte rimane nella dissoluzione quando questa contiene dell'acido nitrico o dell'acido idroclorico; ed in tal caso il liquore feltrato è bruno o giallo. Per ritrarne l'ossido, vi si aggiunge potassa o soda caustica, e lo si evapora di nuovo finchè siasi scacciata tutta l'ammoniaca. L'ossido così ottenuto contiene dell'ammoniaca: lo si discioglie a caldo nell'acido idroclorico concentrato, si aggiunge un poco di sale ammoniaco alla dissoluzione, si evapora a secchezza, s'introduce il residuo salino in una storta, e si riscalda con lentezza fino al rovente; alla quale tem-

peratura mantiensi la massa finchè non isvolgasi più acido idroclorico. L'ammoniaca del sale ammoniaco decompone il cloruro susosmioso: si svolgono acido idroclorico e gas nitrogeno, sublimasi sale ammoniaco, e l'osmio rimane sotto forma di una massa coerente, gonfia, porosa, dotata di splendore metallico, di color grigio traente all' azzurro.

2.° Si discioglie l' acido osmico nell' acqua, si mesce la soluzione con acido idroclorico, si aggiunge alquanto mercurio al miscuglio, e si mette a digerire in un fiasco bene otturato, alla temperatura di + 40 gradi. Il mercurio ripristina l' osmio, e formasi un cloruro mercurioso, oltre un amalgama polverosodi osmio e mercurio, di cui piccolissima quantità si discioglie nel mercurio eccedente. Il liquore acquista poco a poco una leggera tinta brunastra, proveniente dall' esistenza d' un cloruro d' osmio, il quale non si decompone completamente che prolungando, per varii giorni, la digestione col mercurio (1). Si ritrae dal liquore il mercurio, non che la massa precipitatasi, si lava il miscuglio e si disecca; diseccato s' introduce in una storta, e si riscalda finchè tutto il mercurio e tutto il cloruro mercurioso siensi sublimati: l' osmio rimane sotto forma di polvere nera senza alcun aspetto metallico.

È assai difficile ottenere l' osmio dotato di grande lucentezza metallica, e di qualche coerenza. Tuttavia si possono col mezzo, seguente riunire piccole quantità di questo metallo in un solo pezzo. Si sottomette l' ossido volatile a dolce calore, vi s' introduce una corrente di gas idrogeno, e si fa passare il miscuglio gasiforme lungo un tubo di vetro di cui si fa roventare una parte. Formasi dell'acqua, e l' osmio deponesi, poco a poco, allo stato di massa coerente, sul luogo roventato e all' intorno di esso. Il suo colore è biancastro come quello del platino; però meno brillante e traente un po-

(1) La miglior maniera di estrarre l' osmio da questo liquore colorito, consiste nel versarvi dell' ammoniaca, evaporare il miscuglio fino a secchezza, e riscaldare il sale ammonico in una storta, come dicemmo superiormente.

co all'azzurro grigio. Ridotto in fogli sottili, si può spiegarlo un poco, prima che si rompa, ma poi riprende interamente la sua forma primitiva. È facilissimo polverizzarlo. La sua densità è circa 10. Al fuoco ordinario non è fusibile nè volatile, purchè si trovi fuori del contatto dell'aria.

L' osmio, tale che ottiensi per la ripristinazione col mercurio, è combustibulissimo. Acceso in un punto, continua a roventarsi, forma dell' ossido volatile o acido osmico, e brucia senza residuo. Quando trovasi in istato di maggiore coesione, come ottiensi calcinandolo fortemente, cessa di bruciare appena si ritrae dal fuoco. Se si mette un poco d' osmio sull' orlo d' un foglio di platino, e si riscaldi questo punto nell' esterno della fiamma d' una lampana a spirito di vino, la fiamma risplende al disopra del foglio, come quella del gas olefico. Questo fenomeno dipende da ciò che il gas acido osmico mescendosi colla fiamma viene da essa ripristinato; quindi si precipitano simultaneamente del carbone e dell' osmio, che si roventano nella fiamma (1). Ne risulta un mezzo assai facile per iscoprire l' esistenza dell' osmio nei metalli che accompagnano il platino.

L'osmio che non venne fortemente riscaldato, si discioglie mediante il calore nell' acido nitrico: formasi ossido volatile, che distilla coll' acqua dell'acido. L'acqua regia produce ancora dell' ossido volatile. Dopo aver provata l'azione del calore rovente, l'osmio non è più solubile per via umida. In ciò esso molto somiglia al silicio ed al titano. Riscaldato nel gas cloro, forma con questi corpi un composto solido e volatile, che è verde, quando la proporzione di cloro è piccola, e rosso quando il cloro vi è in maggiore quantità. Descriverò questi cloruri parlando dei sali d' osmio.

Ossidi d'osmio. L' osmio si combina coll'ossigeno in maggior nu-

(1) Il cloro, il broma e l' iodo producono lo stesso fenomeno par somigliante cagione.

mero di proporzioni che qualunque altro metallo. Si conoscono cinque gradi di ossidazione, quattro dei quali sono perfettamente dimostrati: il quinto, intermedio fra il terzo ed il quarto, esiste, secondo ogni probabilità. Fra questi ossidi, non v' ha che il maggiore di tutti, cioè l'ossido volatile o acido osmico, che si possa preparare. Si ottengono gli altri, decomponendo i cloruri corrispondenti con un alcali.

1.° *Ossido osmioso.* Ottiensi versando la potassa caustica in una soluzione di cloruro doppio osmioso e potassico, di cui descriverò la preparazione parlando dei sali d' osmio. Il liquore non s' intorbida da principio; ma, dopo alcune ore trovasi deposta una polvere d' un verde carico quasi nero, che è l' idrato osmioso. La potassa, messa in eccesso, ritiene porzione d' idrato nel liquore, la cui tinta è d'un verde giallastro lordo. Il precipitato d' idrato osmioso contiene della potassa combinata seco lui, di cui non si può privarlo lavandolo coll' acqua. Riscaldato al rovente, quest' idrato fornisce dell' acqua, ma non lascia svolgere nè ossigeno nè ossido volatile; a contatto dell' aria si ossida e si volatilizza. Riscaldato con corpi combustibili, detona, e l'osmio trovasi ripristinato. Il gas idrogeno lo ripristina senza soccorso del fuoco; si forma dell'acqua, si svolge del calore. L' idrato osmioso si discioglie con lentezza, ma completamente, negli acidi, e fornisce dissoluzioni di un verde carico.

L' ossido osmioso è formato di 92,46 parti di osmio e 7,44 di ossigeno.

2.° *Ossido sottosmioso.* Lo si ottiene soprasaturando di ammoniaca l'acido osmico ed esponendo il liquore, che è giallo aureo, alla temperatura di + 40 a + 60 gradi; si svolge del gas nitrogeno, il liquore diviene bruno nerastro, e si depone dell'ossido sottosmioso. Ma la maggior parte di quest' ossido resta disciolta nell'ammoniaca, e non si precipita che coll'evaporazione. L'ossido ottenuto è nero; e dopo la diseccazione, bruno nerastro. Quest' è una combinazione di ossido sottosmioso, di ammoniaca e di acqua. Riscaldato, fischia con isviluppo di luce; rendonsi liberi del gas nitrogeno e dell' acqua, e trovasi ripristi-

nato il metallo; ma molto ne vien trascinato dal gas. Facendolo bollire colla potassa caustica, si può anche ottenerlo fulminante. Si discioglie poco a poco negli acidi; le dissoluzioni sono di un bruno giallastro, e divengono di un bruno affatto nerastro, per poco che si carichino di questo sale. Si discioglie anche nei carbonati alcalini fissi, ma non si può, con tal mezzo, spogliarlo dell' ammoniaca. Evaporata la soluzione, e saturata con un acido, l'ossido può essere precipitato dalla potassa caustica, ma tuttavia ritiene dell' ammoniaca. La soluzione di quest' ossido in un acido, non è precipitata nè dallo zinco, nè dal ferro. Esso è composto di 89,24 parti di metallo, e 10,76 di ossigeno; l'osmio vi è combinato con una volta e mezzo altrettanto ossigeno contenuto nell' ossido precedente.

3.° *Ossido osmico.* Si prepara un cloruro doppio osmico e potassico, mescendo l'osmio in polvere col cloruro potassico, e riscaldando il miscuglio in una corrente di gas cloro. Questo sale ottenuto si discioglie nell' acqua, e si mesce con carbonato potassico o sodico. Il liquore non s' intorbida tosto, ma poco a poco depone dell'ossido osmico. Se si riscalda, l' ossido si precipita immantinente. Un eccesso di carbonato potassico ritiene parte dell' ossido nella soluzione, la quale trovasi allora del color bruno il più carico; facendola bollire, l'ossido si precipita presso che interamente. Il precipitato dapprima è bruno, e, raccolto, trovasi nero. Contiene dell' alcali in combinazione, di cui si può spogliarlo coll' acido idroclorico diluito, senza che l'ossido si disciolga. Si ottiene quest'ossido per via secca, polverizzando il cloruro doppio, mescendolo esattamente con carbonato sodico, e riscaldando il miscuglio in una storta. Sublimasi un poco di acido osmico, formatosi a spese dell' aria contenuta nell'apparecchio: ma la maggior parte dell'ossido non soggiace ad alterazione, si estraggono i sali coll' acqua, e l' alcali coll' acido idroclorico. L' ossido ben lavato presentasi sotto forma di polvere nera, e può essere riscaldato rovente, fuori del contatto dell'aria senza alterarsi; ma, al contatto dell' aria, passa ad un grado maggiore di

ossidazione e si volatilizza. Viene ripristinato dal gas idrogeno, senza il soccorso di esterno calore. Riscaldato con corpi combustibili, detona. Non è solubile negli acidi; tuttavia costituisce un ossibase capace di combinarsi cogli acidi, al momento in cui formasi. L'osmio trovasi combinato con due volte altrettanto ossigeno di quello contenuto nell'ossido osmioso; in conseguenza, l'ossido osmico è composto, in 100 parti, di 86, 15 di osmio e 13, 85 di ossigeno.

4.° *Acido osmico* od *ossido d' osmio volatile.* Lo si prepara bruciando l'osmio, oppure ossidandolo col mezzo dell' acido nitrico. Il miglior mezzo d' ottenerlo puro e solido consiste nel soffiare due bolle, l' una vicina all' altra, in un tubo da barometro; porre nell' una di esse dell' osmio metallico, e far passar lentamente del gas ossigeno attraverso il tubo, mentre riscaldasi l'osmio alla fiamma di una lampana a spirito di vino. L' osmio passa allo stato di ossido volatile, il quale si depone nella seconda bolla che si mantiene raffreddata. L'eccesso di gas ossigeno si dirige attraverso un picccolo tubo contenente un poco di idrato potassico umido; oppure si riceve nell' ammoniaca caustica, per assorbire il gas acido osmico, trascinato dal gas ossigeno. Ottiensi anche l' acido osmico solido, facendo fondere l' osmio, o l'osmiuro di iridio, col nitro; ma in tal caso la potassa del nitro ne ritiene in combinazione la maggior parte. L'osmiuro di iridio, roventato nel gas ossigeno, non offre che vestigie di acido osmico.

In questo stato, l' acido osmico è scolorito e translucido. Si condensa in lunghi cristalli prismatici regolari, la cui forma non venne determinata. Ha un odore estremamente acre e penetrante, che ricorda quello del cloruro di solfo; attacca il petto ed eccita la tosse. Il vapore di acido osmico produce, anche quando è moltissimo diluito, una sensazione bruciante sul bianco dell' occhio. Il suo sapore è acre, bruciante, per nulla acido. Alla temperatura della mano, è molle come la cera. Ad una temperatura un poco maggiore, però molto al di sotto di + 100 gradi, si fonde e riducesi in un liquido

chiaro come l'acqua, che prende, solidificandosi, una forma cristallina. Se allora si aumenta ben poco il calore, entra in ebollizione, e si sublima in lunghi aghi trasparenti. L'acqua lo discioglie con lentezza, ma in quantita considerabile. Si può farlo fondere nell'acqua, nè perciò esso disciogliesi molto più prontamente. La dissoluzione ha l'odore e il sapore dell'acido osmico, ma non arrossa la tintura di tornasole. Si discioglie nell'alcoole e nell'etere; le soluzioni sono scolorite, si decompongono dopo alcune ore, e lasciano deporre osmio ripristinato. Quando si diluisce coll'acqua la soluzione alcoolica, o si versi dell'etere nella soluzione acquosa, l'acido osmico non si ripristina. Molte sostanze organiche, principalmente la grascia e le materie estrattive, ripristinano assai prontamente l'acido osmico disciolto in questi liquidi. Al contrario, non viene ripristinato senza il calore, dal gas idrogeno, come lo sono i gradi inferiori di ossidazione. Ho detto precedentemente in che guisa debbasi procedere per estrar l'osmio dell'acido osmico, col mezzo del gas idrogeno. Esso, sui carboni ardenti, si ripristina con detonazione. Il mercurio e tutti i metalli a lui superiori in affinità, ripristinano per via umida l'acido osmico. Se si mesce con un altro acido, i metalli ne precipitano dell' osmio puro; ma da una dissoluzione di solo acido osmico, essi precipitano un miscuglio di osmio e di osmiato del metallo impiegatosi a produrre la precipitazione.

L'acido osmico non si unisce agli acidi; esso forma, al contrario, colle basi, sali particolari, gli *osmiati*. Peraltro la sua affinità per le basi è generalmente debolissima. Per via umida, non iscaccia l'acido carbonico dai carbonati, e il calore lo scaccia dalle sue combinazioni colla più parte delle basi. Soltanto gli alcali fissi ritengono, al calore rovente, una quantità considerabile di acido osmico; ma l'acqua ne separa una parte, per cui si può ottenerlo colla distillazione. Gli osmiati sono gialli, e sotto forma solida di un giallo arancio. Se si fa assorbire l'acido osmico gasoso dall'idrato potassico, ottiensi una massa salina di color fulvo carico, che si discioglie

nell' acqua e la colora in giallo d'oro. Quando si discioglie l' acido osmico solido nell' ammoniaca caustica, sembra ch' esso si fonda, e veggonsi scolare delle gocce gialle che si rappigliano in massa salina di colore arancio. Questo sale difonde nell' aria un forte odore di acido osmico, e si discioglie nell' acqua, cui comunica una tinta gialla d' oro; ho parlato di sopra della sua decomposizione dai + 40 a + 60 gradi. Aggiungendo potassa caustica a una dissoluzione di acido osmico, il liquore diviene giallo, e perde il suo odore; se allora vi si versa un acido, il colore sparisce e l' odore rinnovasi.

L' acido osmico è composto di 75,672 parti di osmio, e 24,328 di ossigeno; il metallo vi è combinato con 4 volte altrettanto ossigeno di quello ch'è contenuto nell' ossido osmioso. La sua capacità di saturazione non è conosciuta.

Nei gradi di ossidazione dell' osmio, fin qui descritti, i multipli di ossigeno sono : : 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2 e 4. Probabilmente esiste anche il multiplo 3 che manca. In fatti, l' osmio possede un cloruro corrispondente a questo grado, cloruro che non venne ottenuto, fino ad ora, che allo stato di sale doppio in combinazione col cloruro ammonico, dal quale non si è potuto separar l' ossido, perchè, aggiungendovi un alcali, l' ammoniaca, resa libera, ripristina immantinente quest' ossido, a talchè riducesi allo stato di ossido sottosmioso.

Ossido azzurro di osmio. L' osmio ha un ossido azzurro, che non è certamente un grado particolare di ossidazione, ma sembra risultare, come risultano gli ossidi azzurri del molibdeno e del tunsteno, da una combinazione di due gradi di ossidazione. Già Tennant, il quale non conosceva di questo metallo che l' acido osmico, aveva trovato, che aggiungendo a quest' acido l' infusione di noce di galla, il liquore acquista, dopo qualche tempo, una tinta azzurra carica. Si ottiene l' ossido azzurro in maggior quantità, e in più sicura maniera, mescendo una soluzione acquosa di acido osmico coll' acido solforoso. Dopo alcuni istanti, il colore diviene prima giallo, poi bruno, finalmente di un azzurro carico puro al pari di quello

d' una soluzione d'indaco nell'acido solforico. Allora l'acido osmico è totalmente decomposto, e si può evaporare la soluzione senz'alcuna perdita. L' acido solforoso eccedente si svolge da principio, poi il composto azzurro si disecca e forma una massa screpolata, ancor molle, senza indizj di cristallizzazione. Dopo la diseccazione completa, l'acqua priva il residuo di molto acido solforico colorito da un poco di ossido azzurro; ma la maggior parte di quest' ossido rimane indisciolto e può esser lavato. Esso offre tuttavolta la particolarità, che se, dopo essere stato lavato, si lascia, in istato umido, all'aria per alcun tempo, l' acqua ne estrae di nuovo un poco del composto azzurro. La massa umida è formata di squamme elastiche, che molto si restringono colla diseccazione, acquistando lo splendore e il colore cupreo dell' indaco sublimato. Prima di essere diseccata, la combinazione azzurra può mescersi coi carbonati e cogli idrati alcalini, senza che avvenga precipitazione; ma, soggiaciuta all' azione degli acidi, viene precipitata in gran parte dall' acido idroclorico. La porzione che rimane disciolta nell' acido, offre il color bruno del cloruro *sottosmioso*. Sottomettendo alla distillazione la combinazione azzurra, lavata e diseccata, fornisce da principio dell' acqua, poi un poco di acido osmico, finalmente un sublimato azzurro abbondante; rimane nella storta l' osmio, dotato di uno splendore metallico che conserva la forma dei pezzi introdotti nella storta. Il sublimato azzurro contiene molto acido solforico. Si produce mai sempre un simile sublimato, riscaldando l' osmio contenente del solfo nel gas ossigeno. Riscaldando nel gas idrogeno l' ossido azzurro secco, preparato coll' acido solforoso, fornisce dell'acqua, dell'acido solforico acquoso, del gas solfido idrico e dell'osmio contenente dello zolfo. L' osmio può venire precipitato dalla dissoluzione acida azzurra col mezzo dello zinco o del ferro; ma il precipitato contiene del solfo, e parte dell' osmio resta ostinatamente nella soluzione.

Solfuri di osmio. Il solfo ha molta affinità per l' osmio. Distil-

lando un miscuglio di solfo e di osmio, il solfo si volatilizza; ma verso il fine l'osmio si accende nel solfo gasoso, brucia vivamente e convertesi in solfuro. Facendo roventare il solfuro in una corrente di gas idrogeno, il gas acquista l' odore del solfido idrico; è difficile separare dall'osmio le ultime porzioni di solfo, al quale oggetto occorrono varie ore. L'osmio sembra aver altrettanti gradi di solforazione, quanti ne ha di ossidazione. I suoi cloruri, corrispondenti ai quattro primi gradi di ossidazione, vengono tutti decomposti dal gas solfido idrico, e producono dei solfuri molto rassomiglianti fra loro. Il lor colore è bruno giallastro carico, e sono un poco solubili nell'acqua cui colorano in giallo carico. In conseguenza, l'osmio non può essere totalmente precipitato dai suoi cloruri mediante il gas solfido idrico. Allorchè si è precipitato un cloruro col gas solfido idrico, e che il solfuro di osmio sia deposto, il liquore schiarito ha talvolta un bel color rosso. Questa tinta appartiene al cloruro sottosmico, sale che il gas solfido idrico decompone difficilissimamente. Ma, saturando il liquore di questo gas, ed esponendolo, in un fiasco bene turato, per 24 ore ad una temperatura di + 50 a + 70°, il cloruro sottosmico si decompone del pari, e si precipita un solfuro sottosmico. I solfuri osmiosi, sottosmiosi, osmico e sottosmico sembrano esser tutti solfobasi. L'acido nitrico diluito gli discioglie, e li converte in ossisolfati corrispondenti; l'acido nitrico concentrato gli trasforma, specialmente mediante il calore, in acido osmico e in bisolfato osmico.

Facendo giungere una corrente di gas solfido idrico in una soluzione di acido osmico, il liquore in poco tempo diviene bruno nerastro, e non si schiarisce se non quando vi si versa un acido. Il solfido osmico si precipita allora in totalità, e il liquore diviene perfettamente scolorito. Il solfuro osmico in istato secco è nero. Esposto in vasi distillatorj, ad un forte calore, abbandona da prima il solfo, poi ad una certa temperatura si produce una viva deflagrazione accompagnata da piccola crepitazione, il solfido acquista una tinta grigia e uno splendore metallico. Se questo fenomeno avviene nel voto, l'altezza della

colonna barometrica non cangia, e ciò prova che non isvolgesi attomo di gas. Il solfuro d'osmio dotato di splendore metallico, ottenuto a tal modo, non perdette interamente la metà dello zolfo che conteneva allo stato di solfido; ne ritiene tuttavia 28,78 per 100, e sembra essere una combinazione del solfido osmico col solfuro osmioso (o del solfuro sottosmico col solfuro osmico), in tale proporzione che i due gradi di solforazione contengono la stessa quantità di osmio. Il solfido osmico si discioglie a freddo nell'acido nitrico diluito, dando origine ad un bisolfato osmico. Se colla distillazione se ne separa l'acido nitrico, formasi nel tempo stesso un poco di acido osmico, e il solfato rimane nella storta. Il solfido osmico non viene disciolto nè dagli alcali caustici, nè dai carbonati o solfoidrati alcalini. Non si è peranco esaminato fino a qual punto si combini, per via secca, colle solfobasi per formare dei solfoosmiati. E' composto di 60, 727 parti d'osmio, e 39, 278 di solfo.

Fosfuro di osmio. Quando riscaldasi l' osmio nel fosforo gaseiforme fino al rosso nascente, i due corpi combinansi con isviluppo di luce. La combinazione fortemente calcinata è bianca, dotata di splendore metallico. Se la massa, risultante dalla riunione dei due corpi, non venne riscaldata fino al rovente, è essa di color nero; ma diviene grigia e acquista l' aspetto metallico collo stropicciamento. Talvolta si accende spontaneamente, esposta all' aria, e brucia senza fiamma e senza odore di acido osmico, lasciando un fosfato osmioso. Se trattasi questo sale a freddo coll' acido nitrico, l' acido discioglie una parte del sale osmioso, e il liquore colorasi in verde; a caldo, formasi dell'acido osmico.

Leghe di osmio. Esse sono pochissimo conosciute. Si sa che l'osmio si allega, colla fusione, ad altri metalli, e che questi non perdono la propria duttilità, quando la quantità di osmio non è grande. Queste leghe si disciolgono sì nell' acido nitrico che nell' acqua regia ; l' osmio passa allo stato di acido e distilla. Fra i metalli finora descritti, l' oro è il solo la cui lega coll'osmio sia conosciuta : questa lega è molto duttile.

Dell' Iridio.

Questo metallo venne scoperto da Tennant, nel tempo stesso che egli scuoprì l' osmio. Trovasi combinato con questo, ma fa anche parte dei grani della miniera di platino. La miniera di platino di Nischne-Tagilsk, nell' Ural, ne contiene più d' ogni altra, fornisce 3 a cinque per 100 del suo peso d' iridio.

Lo si trae dall'osmiuro di iridio dopo aver separato l' acido osmico colla distillazione, come ho detto superiormente; ma il metodo di estrazione varia secondo le circostanze.

1.° Nei piccoli grani rotondi, del peso specifico 15, 78, rimasti dopo la dissoluzione di diverse miniere di platino, trovasi l'osmiuro di iridio, unito al ferro cromato e al ferro titanato, de' quali fu impossibile spogliare completamente la miniera. Il meglio da farsi in simile caso si è di trattare, coll' acido idroclorico in eccesso, la massa calcinata con nitro, e scacciare l'acido osmico colla distillazione. La dissoluzione, che resta concentrata nella storta, si mesce con acqua bastante, onde si possa versarla sopra un feltro; sgocciolata, lavasi il residuo sul feltro coll' alcoole a 60 ° per 100, finchè il liquore che passa è verdastro; l' alcoole contiene principalmente ferro cromo e titano, disciolti con piccola quantità d' iridio. Questo si può separare dopo la evaporazione dell'alcoole, allungando di acqua il liquore, sottomettendolo a un' ebollizione prolungata, per la quale si precipita l' acido titanico, e facendolo digerire con zinco puro, il quale precipita l' iridio.

La massa, lavata con alcoole, si tratta coll' acqua bollente, la quale discioglie del cloruro iridico e potassico. Si evapora la soluzione a secchezza; il sale si mesce bene col doppio del suo peso di carbonato potassico, e si fa riscaldare il miscuglio in un crogiuolo di argento, finchè comincia a fondersi. (Non bisogna servirsi di un crogiuolo di platino, perchè può accadere, che prima che si operi la

decomposizione del sale coll'alcali, il platino lo converta parzialmente in cloruro iridioso e platinoso; si preverrebbe per altro questa reazione, ricuoprendo di alcali secco la interna superficie del crogiuolo.) In quest'operazione si ottiene del cloruro potassico e dell'ossido sottiridoso che lavasi coll'acqua. Quando l' ossido comincia ad attraversare il feltro, come avviene ordinariamente, si aggiunge un poco di cloruro ammonico nelle acque di lavacro. L' ossido di iridio così ottenuto è di rado puro. Esso contiene del platino, dell'ossido rodico, forse dell' ossido palladico, e quasi sempre dell' ossido osmico. Lo si tratta coll' acqua regia, la quale discioglie il platino; poi si mesce con quattro volte il suo peso di bisolfato potassico anidro, e tiensi fuso il miscuglio per un'ora in crogiuolo ben coperto. Il rodio e il palladio vengono disciolti dal bisolfato, e gli comunicano una tinta bruna carica che diviene gialla col raffreddamento. Bisogna fonderlo nuovamente col bisolfato finchè questo cessa di colorirsi; finalmente, si lava l'ossido d' iridio con acqua bollente, e lo si ripristina sia solo, mediante un forte calore, sia col gas idrogeno ad una temperatura meno elevata.

2.° Allorchè si opera sull'osmiuro d' iridio più puro, il cui peso specifico è 18, 644, il quale presentasi il più delle volte sotto forma di grandi pagliette cristalline brillantissime, non si ha più a temere l'esistenza dei corpi stranieri onde si è parlato. Dopo aver calcinato l' osmiuro col nitro, si aggiunge alla massa l' acido nitrico in eccesso, e si distilla l' acido osmico al bagnomaria. L'acido nitrico scioglie pochissimo iridio, ma si combina colla potassa. Si discioglie il nitrato potassico e il nitrato d' iridio nell'acqua, la quale acquista un color porporino, bello, ma poco intenso, e contiene quasi sempre del nitrato iridioso in dissoluzione. Scacciando l' eccesso di acido, coll'evaporazione, il liquore si colora fortemente e diviene di un verde carico; si può precipitarne l'ossido di iridio, riscaldandolo lentamente con carbonato alcalino.

L'ossido di iridio, estratto coll'acido nitrico, si lava diligentemen-

te, e si tratta coll' acido idroclorico concentrato; si svolge del cloro e il liquore acquista una tinta verdastra. Digerito al calore della ebollizione diviene bruno poco a poco, svolgendo sempre del cloro: questo proviene dall' acido nitrico, ritenuto dall' ossido di iridio. Si feltra la soluzione, lavasi bene il residuo e si versa del cloruro ammonico nel liquore feltrato. Dopo qualche tempo, si depone un cloruro doppio iridico e ammonico nero; il liquore, divenuto di un verde carico, contiene allora del cloruro doppio iridioso e ammonico; lo si evapora a secchezza. I due cloruri producono, quando si espongono ad una temperatura elevata, del sale ammoniaco, dell'acido idroclorico, del gas nitrogeno, e lasciano dell'iridio metallico.

Il residuo, che non venne disciolto dall' acido idroclorico, contiene dell' osmiuro d' iridio non decomposto, e dell' ossido d' iridio allo stato insolubile, spesso combinato con la silice proveniente dal vetro della storta, di cui si può spogliarlo in gran parte, facendolo bollire con carbonato potassico. È poi necessario calcinarlo di nuovo col nitro, e ripetere l' operazione un'altra volta. Ordinariamente occorre polverizzarlo con maggior diligenza.

L' iridio così ottenuto è di rado scevro di osmio, da lui ritenuto molto ostinatamente. La miglior maniera di scuoprire l' esistenza di questo metallo, consiste nel porre un poco di iridio metallico sull' orlo di un foglio di platino, il quale riscaldasi all' estremità della fiamma di una lampana a spirito di vino; la fiamma diviene allor risplendente per un istante, come già dissi parlando dell' osmio. Se si inoltra il foglio fino nel mezzo della fiamma, il metallo si ripristina e produce di nuovo una fiamma brillante, riscaldandolo all' orlo di essa. Questo fenomeno può ripetersi un gran numero di volte. Per ottenere dell' iridio perfettamente scevro di osmio, bisogna riscaldarlo in una corrente di gas cloro. Esso combinasi allora col cloro e rimane allo stato di cloruro iridioso, mentre il cloruro osmico scappa col cloro in eccesso. Indi si può decomporre il cloruro iridioso, sia col mezzo del gas idrogeno ad un calore dolcissimo,

sia esponendolo solo ad un' altissima temperatura, assolutamente come si opera per l' ossido.

Coi metodi indicati si ottiene l' iridio sotto forma di una polvere metallica grigia, perfettamente simile al platino, rimasto dopo la calcinazione del cloruro platinico e ammonico. Quest' è uno dei corpi più refrattarj che si conoscano. Alla temperatura in cui il platino è liquido, esso non offre il minimo indizio di fusione; soltanto si contrae un poco, diviene d' un bianco d'argento e più brillante. Riscaldato sopra argilla refrattaria, alla fiamma del cannello a gas idrogeno e ossigeno, sprofondasi nell' argilla fusa, senz' alterarsi per la fusione di essa, nè per la elevatissima temperatura. Children espose l' iridio alla scarica della sua colossale batteria, e pervenne con questo mezzo a fonderlo in un globulo bianco brillantissimo, anche un poco poroso. Egli trovò che il peso specifico di questo globulo era 18,68. Io riconobbi che la densità dell' iridio polveroso, estratto dall' ossido con una forte calcinazione, era di 15,683. Quantunque l'iridio non possa essere nè fuso nè saldato, tuttavia è facile ottenerlo in pezzi coerenti. A tale oggetto si prende l'ossido sottiridioso, come ottiensi calcinando i cloruri doppi con carbonato potassico, si lava prima coll' acqua, poi coll' acido idroclorico, e si comprime fortemente fra carta bibula mentre è ancor umido. Si fa diseccare la massa così ottenuta, e la si ripristina mediante una forte calcinazione. Esso conserva la propria forma e acquista molta coerenza, di maniera che si può polirne la superficie; ma è assolutamense impossibile di schiacciarlo, e sotto il martello riducesi in polvere. L' iridio che contiene platino può venire saldato, e possede qualche grado di estensibilità. L' iridio fortemente calcinato, che è bianco e brillante, non si altera al fuoco, nè si discioglie punto negli acidi. Quello che venne ripristinato a dolce calore, mediante il gas idrogeno, si ossida lentamente facendolo roventare, e messo a digerire nell'acqua regia le comunica un colore brunastro. Combinato col platino, o con un altro metallo, disciogliesi abbondantemente nell' acqua regia, congiuntamente all'altro metallo. Esistono due metodi principali per ren-

dere l' iridio solubile. Il primo consiste a calcinarlo coll' idrato potassico e col nitro, o con un miscuglio dell' uno e dell' altro; ottiensi allora una combinazione di potassa e di ossido sottiridioso, dalla quale ritraendolo può esso combinarsi per via umida cogli acidi. L'altro metodo consiste a ridurlo in polvere fina, mescerlo intimissimamente con egual peso di cloruro potassico o sodico, e roventare leggermente il miscuglio in una corrente di gas cloro. Il cloro si unisce allora al metallo, e formasi un cloruro doppio iridico e potassico o sodico, solubile nell'acqua.

Tennant trasse il nome d' iridio dalla proprietà di questo metallo di comunicare alle sue dissoluzioni i colori dell'arco baleno (*iris*). Infatti, ve n'ha di rosee, di rosse cariche, di gialle, di verdi, di azzurre e di porporine, sicchè a buon diritto merita questo nome.

Ossidi d'iridio. Questo metallo ha quattro ossidi che ottengonsi decomponendo con alcali i cloruri corrispondenti; essi sono proporzionali ai quattro primi ossidi dell' osmio.

1.° *Ossido iridioso.* Lo si prepara facendo digerire in una soluzione alquanto concentrata di idrato potassico, il cloruro iridioso, che formasi quando riscaldasi l' iridio nel gas cloro. L'ossido si presenta sotto forma di polvere nera, pesante, e l' alcali diviene colorito in porporino, e talvolta in bellissimo azzurro chiaro a cagione di poco ossido iridioso discioltosi. L'ossido iridioso lavato ritiene della potassa, e si può con un acido spogliarnelo, poichè l' ossido in questo stato è insolubile negli acidi. Ma se si precipita una soluzione di cloruro iridioso e potassico o sodico col carbonato potassico o sodico, si ottiene un precipitato grigio verdastro voluminoso, che è l' *idrato iridioso*; bisogna versarvi il meno possibile di alcali in eccesso, poichè l'idrato vi si discioglie, e secolui forma una soluzione gialla verdastra. Esso è anche solubile negli acidi; le soluzioni hanno una tinta grigia verdastra, e costituiscono una classe particolare di ossisali. Quest' idrato perde al fuoco la sua acqua, ma nemmeno al calore rovente abbandona il suo ossigeno. Dopo essere stato calcinato l'ossido iridio-

so è insolubile negli acidi. Esso è formato di 92, 5 parti d' iridio e 7, 5 di ossigeno.

2° *Ossido sottiridioso.* Quest' ossido è quello che formasi a preferenza. Si produce allorchè l'iridio viene ossidato colla calcinazione, sì solo che unito coll' idrato potassico o col nitro. Il miglior modo di ottenerlo consiste nel mescere il cloruro doppio iridico e potassico col doppio del proprio peso di carbonato potassico, introdurre il miscuglio in un crogiuolo d'argento o di porcellana, ed esporlo ad un leggero calore rovente. Formasi un cloruro potassico, e l'acido carbonico è reso libero, sotto forma di gas, nel tempo stesso che un quarto dell' ossigeno della potassa ne è separato; gli altri tre quarti restano in combinazione coll' iridio. Disciogliendo i sali nell'acqua, l'ossido sottiridioso rimane sotto forma di una polvere finissima, di color nero traente all'azzurro, che, come ho detto, passa facilmente attraverso il feltro, quando si lava. In questo stato, l'ossido contiene un poco di potassa, di cui l'acqua sola non potrebbe spogliarlo, ma si può togliernela con un acido qualunque. Ben lavato e diseccato esso è nero. Può assoggettarsi al calore rovente ciliegia senza nulla perdere del suo ossigeno; ma, ad una temperatura superiore a quella a cui si fonde l'argento, abbandona tutto l' ossigeno e lascia dell'iridio metallico. Il gas idrogeno lo ripristina senza d'uopo di calore esterno; ciò sembra dipendere dalla proprietà che possede l'ossido sottiridioso, ugualmente che il metallo di operare la combinazione dell' idrogeno coll'ossigeno, per la quale reazione esso riscaldasi quanto basta per venire ripristinato dall' idrogeno. I corpi combustibili lo ripristinano con violente detonazione. È interamente insolubile negli acidi, ed inattaccabile dallo stesso bisolfato potassico fuso e rovente. L' iridio metallico, che non è stato fortemente calcinato, si ossida a spese dell' acido solforico del bisolfato, senza disciogliersi.

Quando si precipita colla soda o colla potassa, il cloruro sottiridioso, oppure uno dei sali doppi ch' esso forma col potassio o col

sodio si ottiene l'*idrato sottiridioso*. Esso è un precipitato bruno, voluminoso, contenente dell' alcali in combinazione, di cui non puossi spogliare col lavacro. Se adoprasi l'ammoniaca nella precipitazione, esso ritiene di quest'alcali, e possede la proprietà di fare esplosione quando lo si riscalda; ma l' esplosione si opera quasi sempre senza rumore, e la massa trovasi soltanto lanciata con violenza da tutti i lati, od anche cacciata fuori dalla storta; quello che può raccogliersi è iridio ripristinato. L'idrato sottiridioso, che contiene dell'alcali, si discioglie negli acidi e forma degli ossisali particolari, la cui soluzione è talvolta di un bruno sì carico, che molto somiglia ad un miscuglio di acqua e di sangue venoso.

L'ossido sottiridioso combinasi colle basi salificabili, ma la combinazione saturata non può venire prodotta che per via secca. Se scaldasi un miscuglio di iridio e di carbonato potassico, a contatto dell' aria, fino al rovente bianco, il metallo si ossida, discaccia l'acido carbonico, il sale diviene giallo o giallo brunastro. L'ossido già formato può venire calcinato leggermente con alquanto carbonato potassico, senza che i due corpi si combinino. Il miglior metodo per ottenere questa combinazione consiste nel fondere il metallo con del nitro al calore rovente bianco. Il composto disciogliesi in piccola quantità d'acqua, tutto al più tepida; ma la dissoluzione, che è di un giallo bruno, lascia deporre molto ossido quando la si diluisce di acqua, e la si abbandona a sè stessa, oppure allorchè la si scalda fino all' ebollizione. La dissoluzione alcalina non deve venire feltrata; perciocchè la carta acquista dipoi una tinta verdastra, e conduce l' ossido sottiridioso disciolto si allo stato di ossido iridioso, che non ritarda ad ostruire completamente i pori del feltro.

L'ossido sottiridioso è formato di 89, 16 parti d' iridio e 10, 84 di ossigeno, ed il metallo vi è combinato con una volta e mezzo tanto ossigeno quanto nell'ossido iridioso.

3.° *Ossido iridico*. Non si pervenne ancora ad ottenere quest' ossido allo stato isolato. Sembra disciorsi nei carbonati alcalini,

come negli alcali caustici. Se fassi bollire una dissoluzione di cloruro doppio iridico e potassico, col carbonato potassico, si precipita con effervescenza un ossido nero, il quale non è che ossido sottiridioso. Sebbene non si abbia ancora potuto isolare l'ossido iridico, esso forma però alcuni ossisali particolari, di color giallo intenso, che si disciolgono nell'acqua comunicandole una tinta gialla o gialla brunastra, ma che peraltro non vengono precipitati dagli alcali. Componesi di 86,05 di iridio e 13,95 di ossigeno. Il metallo è combinato con due volte altrettanto ossigeno che nell'ossido iridioso.

4.° *Ossido sottiridico.* Quando calcinasi l'osmiuro d'iridio il più puro con nitro, ed in luogo di trattare la massa in principio coll'acido nitrico, siccome venne più sopra prescritto, la si sottomette subito all' azione riunita dell' acido idroclorico e dell'acido nitrico, si ottiene, dopo avere scacciato l'acido osmico e l'acido nitrico in eccesso, una massa salina, che, separata dal residuo non disciolto, evaporata a secchezza e trattata con un poco d'acqua, fornisce in principio del cloruro potassico e produce una dissoluzione quasi senza colore. La seconda porzione di acqua si colorisce in rosa, ed impiegando piccole quantità d'acqua, le une dopo le altre, si può in principio procurarsi delle dissoluzioni rosee, fino a che ultimamente l' acqua che si versa sopra la massa prenda un color rosso giallastro. In questa operazione si formano due sali doppi d' iridio e di potassio, ambidue insolubili in una dissoluzione saturata di cloruro potassico. Ma l' uno di questi sali, quello le cui dissoluzioni sono rosee, disciogliesi in un liquore men carico di cloruro potassico, mentre l' altro è, per così dire, insolubile in un liquor contenente lo stesso cloruro. Quest' ultimo sale, che costituisce la maggior parte della massa, è il cloruro doppio iridico e potassico. L'altro, in quantità molto minore, è un cloruro sottiridico e potassico. Mescendo la dissoluzione acquea di questo sale con carbonato potassico o sodico, essa s'intorbida leggermente; ma, mettendola a digerire ad

un dolce calore, si precipita un idrato gelatinoso, che, gettato sopra un feltro, è di un giallo brunastro o verdastro, e somiglia talmente all' idrato rodico, ottenuto dai sali rodici nelle circostanze medesime, che non si saprebbe distinguerlo al semplice aspetto. Il liquore alcalino, che passa, ne contiene un poco in dissoluzione, ed ha per questo una tinta giallastra. L'idrato lavato rinchiude dell'alcali, di cui non si può privarlo lavandolo, ed è in proporzione esattamente bastante per formare un sale doppio quando si discioglie l'ossido nell' acido idroclorico. Allorchè si riscalda l'idrato secco in un apparato distillatorio, esso si decompone con crepitazione quasi istantanea, e si trova slanciato fuori del vase, l' acqua ed una parte dell'ossigeno svolgendosi tutto ad un tratto. Trattando l'idrato ancor umido coll' acido idroclorico, si ottiene una dissoluzione gialla, e, solamente quando il sale comincia a seccarsi, acquista il color rosso che le è proprio. Non venne ancora esaminata la maniera con cui l'ossido sottiridico si comporta cogli ossiacidi. E' formato di 80,435 parti di iridio e 19,565 di ossigeno, ed il metallo vi è combinato con tre volte altrettanto ossigeno che nell' ossido iridioso.

Ossido azzurro d'iridio. I chimici che esaminarono i primi l'iridio, enunciarono ch'esso possedeva un ossido azzurro, costituente un grado particolare di ossidazione. Ma sembra ch'esso non sia che una combinazione fra l'ossido iridioso e l'ossido sottiridioso, perciocchè lo si ottiene per effetto di una disossidazione parziale delle dissoluzioni che contengono l'ossido sottiridioso, e l'idrato potassico, con cui si fa bollire il cloruro iridioso, si colorisce talvolta in bel azzurro, tal altra in un bel porpora. Queste tinte sembrano derivare dalla combinazione dei due ossidi già detti, in due proporzioni differenti. Si ottengono gli stessi colori combinando insieme i cloruri iridioso e sottiridioso; ma non è facile indicare le circostanze che determinano la formazione di questi composti; perciocchè non si possono produrre a volontà. E' possibile sempre procurarsi la combinazione azzurra, versando dell' ammoniaca nella dissoluzione di un cloruro iridico doppio, e facendo digerire il

miscuglio a dolce calore, fino a che la maggior parte dell'ammoniaca sia volatilizzata. L'ossido azzurro si trova allora precipitato quasi interamente e si può raccorlo sopra un feltro. Evaporando la soluzione, in vece di feltrarla, sparisce il colore azzurro, e ottiensi un sottosale doppio di cloruro iridioso e ammoniaca. L'ossido azzurro si discioglie negli acidi, particolarmente nell'acido idroclorico; le dissoluzioni sono di una bella tinta azzurra intensa. Contiene sempre dell'alcali; quello che venne precipitato dall'ammoniaca, decrepita fortemente, quando riscaldasi, e si ripristina ad un tratto. Il cloruro sottiridioso e potassico produce talvolta, dissecandosi, del cloruro iridico e potassico in unione con un sale azzurro carico o verdastro, che si può separare coll'acqua dal cloruro doppio iridico, perciocchè quest'ultimo è meno solubile.

L'ossido azzurro può venire precipitato da questa dissoluzione mediante la potassa caustica. Le proporzioni fra l'ossido iridioso e l'ossido sottiridioso, che producono la combinazione porpora e la combinazione azzurra, non sono minimamente conosciute: ma è probabile sieno le stesse che nelle combinazioni azzurre del molibdeno e del tunsteno.

I chimici anteriori, nelle loro indicazioni intorno l'iridio, ricordarono certe combinazioni senza colore, che si formano, secondo essi, quando si mesce una dissoluzione colorita d'iridio con solfato ferroso, acido solforoso od ammoniaca. Tali asserzioni pare si appoggino su ciò, che le dissoluzioni dei cloruri colorite, possono essere molto poco cariche, e nullameno sensibilissimamemte colorite. I reagenti ricordati le ripristinano allo stato di sali iridiosi, che sono verdastri, ma che hanno una tinta giallastra quando sono diluiti, e non coloriscono affatto una maggior quantità di liquido; almeno io non potei riuscire ad ottenere, per altro mezzo, combinazioni senza colore di iridio.

Solfuri d'iridio. L'iridio si unisce allo solfo con un piccolo sviluppo di luce, quando riscaldasi fino al rosso nascente nello zolfo gasiforme. Ma, con questo metodo, l'iridio non è saturato che incompletamente di solfo. La combinazione si opera meglio per via umida, de-

componendo la dissoluzione di un cloruro col gas solfido idrico; ottiensi allora un solfuro proporzionale al cloruro impiegato. I solfuri, ottenuti a questa maniera, sono chiamati, del pari che gli ossidi, solfuri iridiosi, sottiridiosi, ec.; le differenze che esistono fra le loro proprietà non vennero ancora studiate. Il cloruro sottiridico roseo è il più difficile a precipitare. Quando ritrovasi in una dissoluzione con altri cloruri di iridio, si può precipitarlo mediante il solfido idrico; feltrando, si ha un liquore roseo. Se saturasi questo liquore di solfido idrico, e lo si esponga, in un fiasco bene otturato, ad una temperatura di + 60 gradi, il solfuro sottiridico si precipita del pari.

I solfuri sottiridioso iridico e sottiridico sono di un bruno carico traente al giallo. Durante il lavacro sciolgonsi nell'acqua pura alla quale comunicano un color giallo; il perchè è mestiero lavarli con una dissoluzione di sale ammoniaco o con acqua acidulata. Nella diseccazione, non divengono già acidi come il solfuro platinico, o almeno non al punto di intaccare la carta su cui sono posti. Sottomessi alla distillazione forniscono umidità, acido solforoso (proveniente da un principio di acidificazione dello zolfo durante la diseccazione) e solfo; resta un solfuro bigio, dotato di splendore metallico, e simile al solfuro piombico, che non abbandona il suo zolfo al calore rovente, e si trasforma, coll'arrostimento, in una polvere bruna, che sembra essere un sottosolfato iridioso. Questo solfuro bigio è un solfuro sottiridioso. L'acqua regia appena lo intacca; il liquore viene colorito in verde da un poco di solfato iridioso che si discioglie.

I solfuri d'iridio sono tutti solfobasi. Ma quelli i cui gradi di solforazione sono più elevati, combinansi coi solfuri più elettropositivi di essi. Ecco il perchè si disciolgono sia nel carbonato e nell'idrato potassici, sia nei solfuri e nei solfoidrati potassici, sodici, ammonici; le soluzioni sono di un bruno intenso. Quando si precipita il solfuro di iridio da queste combinazioni, con un acido il precipitato è solubilissimo nell' acqua. Il liquore donde lo si è precipitato, avendo passato attraverso il feltro, disciogliesi poco a poco nell' acqua di lavacro e for-

fulva carica. Mescendo tale dissoluzione con una quantità sufficiente di acido, la maggior parte del solfuro disciolto si precipita di bel nuovo.

Il solfuro d' iridio, preparato per via umida, si discioglie a freddo, senza residuo, nell' acido nitrico finchè è ancor umido. La dissoluzione contiene (secondo il grado di solforazione del metallo, la quantità e la concentrazione del dissolvente) ora un solfato iridioso, nel qual caso è di un verde carico, ora un solfato sottiridoso, ed allora è bruna, ora finalmente un solfato iridico che le comunica una tinta arancia. Se l'acido nitrico è concentrato, il solfato formatosi precipitasi sotto forma di una massa bruna non cristallina. Si può, col mezzo dell'acqua forte fredda, estrarre il solfuro d'iridio da un miscuglio di questo solfuro e di solfuro di platino, preparato per via umida.

Fosfuro d' iridio. Quando si riscalda l'iridio nel fosforo gasiforme, i due corpi si uniscono con uno sviluppo di luce appena sensibile; il composto ottenuto per tal mezzo non è saturato di fosfuro, e somiglia, nell' aspetto, perfettamente all'iridio puro. Riscaldato all'aria libera fino al rovente brucia un poco, e si converte in fosfato iridioso mescolato con iridio metallico.

Carburo d'iridio. Questo corpo formasi quando si tiene un pezzo d' iridio coerente nella fiamma d' una lampana ad alcoole, in maniera che ne sia circondato da ogni parte. Vedonsi comparire alla superficie delle particelle nere simili ai cavoli fiori, le quali sono un carburo di iridio, e prendono origine dalla combinazione del metallo col carbonio del vapore alcoolico. Esposto questo all' aria, il carbonio si abbrucia senza splendore; ma se si fa cadere nell' acqua, lo si ottiene non decomposto. Esso è nero, come il nero fumo, macchia i corpi che lo toccano; è facile ad accendersi, e brucia come l' esca lasciando dell' iridio metallico. É formato di 80,17 parti d' iridio, e 19,83 di carbonio, per la quale proporzione l' iridio, passando allo stato di ossido iridico, ed il carbonio a quello di acido carbonico, il carbonio assorbe quattro volte più ossigeno che l' iridio.

Le combinazioni dell' iridio col *boro* e col *silicio* non sono conosciute.

Leghe d' iridio. L' iridio non si unisce agli altri metalli che mediante un fortissimo calore. I metalli duttili si combinano con grande quantità d' iridio senza perdere la loro duttilità. Trattando queste leghe coll'acido nitrico, l' iridio rimane sottoforma polverosa; l'acqua regia discioglie parte dell' iridio od anche tutto, quando la lega non ne contiene molto, e quello che resta indisciolto trovasi allo stato di polvere.

La lega d' iridio e d' *oro* è duttile, ed un poco più pallida dell'oro.

L' iridio e l' osmio formano una lega nativa, della quale si è più volte parlato. L' osmiuro d' iridio il più puro è cristallino, bianco e specchiante, più duro dell'acciajo, refrattario quanto l' iridio, del peso specifico 18,644, ed insolubile negli acidi. Le varietà impure di questa lega sono granellose, meno brillanti, il loro peso specifico è 15,78. Esposto all'azione del fuoco, sovrattutto dopo averlo ridotto in polvere, diffonde l' odore dell'acido osmico: tuttavia non soggiace perciò che ad una alterazione affatto superficiale. Si pretende che questa lega possa unirsi, mediante la fusione, con altri metalli. Io ne feci l' esperimento col bismuto, col piombo e coll'argento. Ottenni un regolo fuso, nel quale i grani di osmiuro d' iridio trovavansi avviluppati, come l'argento ed il rame, alla temperatura ordinaria s' intromettono nel mercurio quando si amalgamano alla loro superficie. Disciogliendo il metallo, i grani d'osmiuro d' iridio rimangono senza soggiacere al menomo cangiamento. Questa maniera di avviluppare l' osmiuro d' iridio, colla fusione, in un altro metallo, sarebbe forse un eccellente mezzo per decomporre più facilmente questa lega nativa.

4. *Del platino.*

Il platino fu scoperto in America, ove si trovò nella sabbia aurifera; si tentò d'impiegarlo in lavori di metallo, e gli si diede il nome di platino, diminutivo di *Plata*, che significa argento, a cagione del suo colore somigliante all' argento. Fu portato in Europa, nel 1741, dall' inglese Vood, e fu descritto diligentemente da un matematico spagnuolo, Antonio de Ulloa. Il primo che lo distinse come un metallo particolare, fu lo svedese Scheffer, direttore della zecca, nelle memorie dell'Accademia delle scienze in Stockolm, nell'anno 1752. Due anni dopo, l'inglese Levvis lo descrisse nelle *Transazioni filosofiche*.

In origine chiamavasi *platina del Pinto*, perchè si trovò per la prima volta nella sabbia aurifera del fiume Pinto. Di poi si è trovato in differenti luoghi, al Brasile, alla Colombia, al Messico e a s. Domingo, nonchè in Siberia, e sul pendio orientale dei monti Ural. Lo s'incontra dappertutto in una roccia spostata, che sembra evidentemente appartenere ai terreni vulcanici dei più antichi periodi di formazione. Questa roccia è ridotta in una specie di sabbia mescolata con differenti minerali metallici inalterabili; si trovarono, in America e nei monti Ural, dei pezzi ancora coerenti e non ispostati di questa roccia, nei quali sono questi differenti minerali contenuti. Le prime cognizioni positive avute sullo stato geologico del platino si devono al celebre ingegnere francese Boussingault.

Si trae dal seno della terra la massa sabbiosa, e si lava con molta acqua: le parti più pesanti rimangono. Queste sono composte, 1.° della miniera di platino propriamente detta: 2.° di osmiuro d'iridio; 3.° di oro; 4.° di ferro cromato e titanato, tra i quali trovansi talvolta piccioli giacinti. Prima di tutto si procura di separarne l'oro, e quello che vi rimane si estrae coll' amalgamazione, o col mezzo dell' acqua regia debole adoperata a freddo. Le miniere di ferro sono tanto più leggiere delle altre, che è facile separarnele col lavacro.

La miniera di platino è composta di grani irregolari, ritondati, di rado schiacciati, di grandezza variabile, sovente piccolissimi, che offrono di tratto in tratto alcuni vestigi di cristallizzazione. Alessandro de Humboldt portò dall'America un pezzo di platino della grandezza di un ovo di piccione e del peso di 1080, 6 grani. Nel 1828 se ne trovò uno a Nischne-Tagilsk nell' Ural, il quale pesa 1,75 chilogrammi, e 55 altri pezzi, il più piccolo dei quali è superiore in peso a quello di Humboldt. I grani di platino contengono, oltre questo metallo, principalmente del ferro allo stato metallico, e nel tempo stesso un poco di rame, di palladio, di rodio, e quasi sempre un poco d'iridio. Alcuni di questi grani contengono molto ferro, che si può disciorlo, la maggior parte, nell' acido nitrico, e riguardarlo come ferro nativo; ma sono rari, e quasi sempre pochissimo voluminosi. Ordinariamente un gran numero di grani di platino contengono tanto ferro che sono attratti dalla calamita, e se ne trovarono che avevano i due poli molto distinti. La miniera di platino, più abbondante di ferro, trovasi a Nischne-Tagilsk, nell'Ural. É di un grigio carico, e contiene da 11 a 13 per cento di ferro. Parte di questa miniera non è attraibile dalla calamita, il che sembra non tanto dipendere dalla mancanza di ferro che dalla maggior quantità d' iridio. La miniera di platino di Goroblagodat, nell' Ural, è più d'ogni altra scevra d' iridio nello stato in cui questo metallo passa nelle dissoluzioni; questa è anche la miniera che fornisce più facilmente il platino perfettamente puro. Non v' ha differenza molto considerabile o bene determinata nella composizione delle miniere di platino dell'America e dell' Ural; contengono tutte gli stessi metalli, ed al più alcuni centesimi di rodio e di palladio, sovente anche meno. Il platino ne forma dai 75 agli 87 centesimi.

Per separare il platino da tutti i corpi secolui mescolati, si procede come segue.

S'introduce la miniera in una storta tubulata, vi si versa dell'acido idroclorico, cui aggiungesi alquanto acido nitrico, e si adatta un recipiente alla storta. Si aumenta la temperatura finchè la soluzione comincia ad

operarsi, e allorchè si rallenta l'azione vi si aggiunge nuova quantità di acido nitrico. Giunti al punto in cui l'acido idroclorico comincia ad esser saturato, si evapora il liquore nella storta sino a consistenza di sciloppo. Indi si raffredda, si diluisce con un poco di acqua, e si decanta il liquore dal residuo non disciolto. Il liquore distillato, contenuto nel recipiente, è d' ordinario giallastro, perchè, nel tempo della dissoluzione, una parte delle gocciole che zampillarono seguono il gas ossido nitrico, e i vapori non ricadono che nel collo della storta. Talvolta vi si trovano pure, per la stessa ragione, delle pagliette di osmiuro d' iridio. Si cooba cioè si versa il liquido stillato sul residuo, e di nuovo se ne distilla la maggior parte. Se la miniera non è ancor decomposta, bisogna aggiungere nuova quantità d' acqua regia. Tutta la miniera di platino non può disciorsi; ne rimane sempre una porzione contenente grani più grossi di osmiuro d' iridio che non ne erano stati separati, nonchè piccole pagliette brillanti della stessa lega che trovavansi avviluppate nella miniera di platino, nonchè dell'iridio metallico. Assai di sovente vi si trovano inoltre piccoli grani di giacinto, di quarzo di ferro cromato, di ferro titanato, ec.

L' acido distillato deve essere scolorito; altrimente esso contiene tuttavia del platino, e bisogna perciò sottometterlo ad una nuova distillazione. Esso diffonde un odore di acido osmico, e si può precipitarnelo col solfido idrico, dopo aver diluito il liquore con molta acqua.

La soluzione della miniera è ordinariamente di un rosso carico. Se essa esala un odore di cloro, ciò indica l'esistenza del cloruro palladico, il quale devesi decomporre facendo bollire il liquore; in quest'operazione si volatilizza del cloro e rimane del cloruro palladioso. Si versa nel liquore limpido una soluzione saturata di cloruro potassico, finchè non si formi più precipitato. Questo precipitato, il cui colore varia tra il giallo chiaro ed il rosso di cinabro, è composto di cloruro doppio platinico e potassico, mescolato con più o meno di cloruro doppio iridico e potassico, dal quale dipende il suo color rosso. Si rac-

coglie il precipitato sopra un feltro, si lava con una soluzione diluita di cloruro potassico, finchè il liquore non venga più colorito in azzurro dal cianuro ferroso e potassico. Il liquore contiene allora del rodio del palladio, un poco di platino, e di iridio, del ferro e del rame. Ne parleremo di nuovo, trattando del *palladio*, ed al presente non ci occuperemo che del cloruro doppio, lavato sul feltro.

Si disecca questo sale, lo si unisce esattamente col doppio del suo peso di carbonato potassico, e si riscalda il miscuglio in un crogiuolo di platino, aumentando verso il fine la temperatura, finchè la massa comincia a fondersi. Il carbonato potassico decompone il cloruro doppio, si forma un cloruro potassico, ed il platino è ridotto allo stato metallico, mentre resta l'iridio allo stato di ossido sottiridioso. Se ne separano i sali, prima coll' acqua, poi coll'acido idroclorico, e col mezzo del calore si discioglie il residuo nell' acqua regia diluita: rimane l'ossido sottiridioso. Quando l'acqua regia diluita più non agisce su questo residuo, se ne adopera di più concentrata, cui si aggiunge anche un poco di cloruro sodico; a questa maniera si perviene a disciogliere del platino combinato coll' iridio, e l' ossido di iridio rimane puro. Si precipita quest'ultima soluzione col cloruro potassico, si deompone il precipitato col carbonato potassico, come si fece la prima volta, e si estrae il platino dal residuo col metodo già indicato. La soluzione di cloruro platinico, scevra di iridio, è di un giallo puro somigliante ad una soluzione diluita d'oro. Non bisogna per altro obbliare che esiste un cloruro di platino, la cui soluzione nell' acqua è di un bruno il più carico ; ma questa non si forma che evaporando e riscaldando dolcemente il cloruro platinico, nel qual caso si svolge del cloro, nè può essere prodotta disciogliendo direttamente un cloruro di platino. Nella dissoluzione gialla e limpida si versa del cloruro ammonico; formasi un precipitato giallo chiaro di cloruro doppio platinico ed ammonico, e la porzione di questo sale doppio, che resta disciolta, si precipita quasi interamente quando si discioglie del sale ammoniaco nel liquido. Se

vuolsi risparmiare il sale ammonico si può evaporare la soluzione fino a secchezza, ed allora si ottiene, sotto forma solida, la porzione di sale che il liquido avea ritenuta. Questo precipitato, detto *sale ammoniaco platinico*, lascia del platino metallico quando lo si riscalda fino al rosso nascente: si svolge nel tempo della calcinazione, del sale ammoniaco, acido idroclorico e gas nitrogeno. L'azione del calore deve esser lenta, senza di che i vapori del sale ammoniaco traggono seco un poco di cloruro platinoso, che comunica al sale ammoniaco sublimato una tinta verdastra.

Quando non si tratta di ottenere il platino assolutamente puro, si precipita la soluzione della miniera di platino col cloruro ammonico, ed è a questo modo che si estrae dalla miniera la maggior parte del platino che trovasi in commercio. In tal caso il metallo contiene sempre dell' iridio, il quale disciogliesi completamente col platino nell'acqua regia, di cui si può tuttavolta spogliarlo col metodo superiormente descritto.

Il platino, estratto a tal modo, costituisce una massa polverosa o spugnosa e poco coerente, di color grigio, che non ha alcuna lucentezza particolare, ma ne acquista collo strofinamento. Il platino è sì refrattario, che non si può fonderlo nei nostri fornelli. Ma è dotato della proprietà di ammollirsi, ad una certa temperatura elevatissima, quantunque molto inferiore a quella necessaria a fonderlo; esso si agglomera allora assolutamente come il ferro, e si può trattarlo come esso. Ne risulta che, senza farlo fondere, si può ottenerlo sotto forma di una massa coerente. Mediante un torchio a vite si comprime il metallo estratto dal *sale ammoniaco platinico* puro, a freddo, entro un anello di ferro, e si riscalda il disco di platino che ne risulta, fino al rosso bianco intenso; in questo stato d'incandescenza si assoggetta di nuovo sotto il torchio, oppure si pone sopra una incudine in un anello il cui diametro interno corrisponda perfettamente a quello di un pesante martello. Al principio si solleva poco il martello ad ogni colpo, indi riscaldasi di nuovo il

platino fino al rosso bianco; lo si batte in seguito con maggior forza, e si continua a tal modo finchè abbia acquistata sufficiente coerenza per poterlo battere con un martello a mano. Wollaston scoprì un metodo ancor più semplice; ma ne fece un segreto, perchè egli era pressochè il solo che lavorasse il platino ad uso dei chimici. Ma poco tempo prima della sua morte, avvenuta recentemente, lo pubblicò. Esso consiste principalmente a prendere il platino metallico estremamente diviso, non contenente pagliette brillanti, nè parti già coerenti, diluirlo nell'acqua, comprimerlo fortemente in istato umido, lasciar l'acqua separarsi, e farlo per metà diseccare sotto la più forte pressione che si possa produrre. Esso acqnista a tal modo una coerenza; lo si disecca completamente, ed esponenendolo poi in un crogiuolo ad un violento calore rosso bianco, si calca e si agglomera talmente che dopo si può trattarlo col martello. Le particolarità di questa operazione sarebbero qui fuor di luogo.

Prima di Wollaston, Jeanety, orefice di Parigi, era già pervenuto ad estrarre, dalla miniera di platino, un metallo capace di essere lavorato, col quale egli costruiva differenti utensili di chimica. Egli mesceva tre parti di miniera di platino del Brasile, scelta, con sei parti di arsenico bianco (acido arsenioso) e due parti di potassa, poi facea fondere il miscuglio. Il ferro ed il rame, ossidati a spese dell' acido arsenioso, passavano nelle scorie saline. L' arsenico combinavasi col platino. Un' altra parte dell' acido arsenioso era decomposta per l'affinità riunita della potassa per l'acido arsenico, e del platino per l' arsenico, in acido arsenico ed in metallo; a questa guisa ottenevasi, sotto il sale fuso, un regolo di arseniuro di platino. Questa lega fondevasi di nuovo con acido arsenioso e potassa, e si coniava in piastre sottili; dopo ciò si scacciava l' arsenico coll'arrostimento, e si sottometteva il platino, colle necessarie precauzioni, all' azione ripetuta del calore rovente e del martello, in maniera di renderlo compatto.

Il platino, come esce dalle mani dell' artefice, è malleabilissimo; il suo colore è d' un grigio bianco, medio fra quello dell' argento e dello stagno. Quando è scevro d' iridio, si può tirarlo in fili esilissimi, e ridurlo in fogli sottilissimi, come l' oro e l' argento. Il platino perfettamente puro è molto più molle dell' argento, e riceve una bella politura. Nello stato ordinario, cioè quando contiene un poco d' iridio, può essere tirato in fili del diametro di $\frac{1}{1940}$ di pollice, ed è più duro e consistente; perciò è superiore in solidità al rame ed inferiore al ferro. Questa lega naturale, quando la proporzione di iridio non eccede certi limiti, rende il platino molto più forte e d'un uso molto più esteso. Un filo di 0,89 di linea di diametro, sostiene, secondo Sickingen, un peso di 225 libbre, prima di rompersi. Wollaston trovò che i fili di platino, d' oro e di ferro, tirati per lo stesso buco della trafila, ed in conseguenza della medesima solidità, esigono per rompersi pesi corrispondenti ai numeri 590, 500, 600; ne segue che il platino possede quasi la stessa tenacità del ferro. Il platino è il più pesante di tutti i corpi finora conosciuti. Il suo peso specifico varia fra 21 e 22. Wollaston lo stima di 21, 53. Io pesai un cubo del peso di una libbra, fabbricato da Breant a Parigi, e trovai la sua densità di 21, 45. Secondo Klaproth, essa è di 21, 74. Questo metallo non può venir fuso nei nostri fornelli; ma, come ho già detto, si ammollisce e può venir martellato. Si fonde, sì nella fiamma alcoolica animata dal gas ossigeno, sì alla fiamma del cannello a gas ossigeno od idrogeno. Ad una certa temperatura, bolle e scintilla come il ferro ardente, ma con meno splendore. Se si fa bruciare dell' etere in una lampana a spirito di vino, e si diriga il gas ossigeno nella fiamma, si perviene a fondere un forte filo di platino, e ridurlo in globuli grossi come piselli. Assai spesso trovansi alla superficie dei globuli raffreddati, delle gocciole di vetro scolorito, che sono acido silicico fuso, proveniente dal silicio che era combinato al platino.

Nel primo volume, parlando dell' idrogeno, feci già menzione della

proprietà considerabile, che possede il platino allo stato di somma divisione, di accendere il gas idrogeno nell'aria; la quale proprietà gli è comune con l'osmio, l'iridio, il palladio ed il rodio. Quanto è maggiore la divisione di questi metalli, questa proprietà diviene più efficace. Il platino polveroso, ottenuto precipitando collo zinco la dissoluzione di platino, accende il vapore di alcoole, e diviene esso stesso incandescente. Secondo l' esperienze di Liebig, ottiensi il platino nel suo maggiore stato di divisione col metodo seguente. Si discioglie a caldo il cloruro platinoso in una lisciva concentrata di potassa caustica, e, mentre il liquore è ancor caldo, vi si versa poco a poco dell'alcoole, mescendo il miscuglio, finchè si produca un'effervescenza, proveniente da una separazione di gas acido carbonico, la quale è sì forte, che bisogna impiegare un vase grandissimo per non perderne. Il platino si precipita sotto forma di polvere nera. Si decanta il liquore, si fa bollire il precipitato successivamente, con alcoole, con acido idroclorico, con potassa, e finalmente quattro o cinque volte con acqua, per isbarazzarlo da tutti i corpi stranieri. Se non fosse stato perfettamente spogliato dell'alcoole, la polvere piglierebbe fuoco nel tempo della diseccazione, e perderebbe le sue proprietà. Diseccata, somiglia al nero fumo, e sporca le dita; essa peraltro non è che platino estremamente diviso, imperciocchè, secondo Liebig, si può riscaldarla al rosso ciliegia, all' aria o nel gas ossigeno, senza che soggiaccia nè a perdita, nè a cangiamento delle proprietà che la distinguono; ma coll' incandescenza, perde queste proprietà, e prende l' aspetto metallico. Riscaldata nel gas idrogeno, scevro di ossigeno, non produce acqua minimamente; sotto il brunitojo, presenta un tratto metallico, di color grigio, simile a quello del platino. Si discioglie facilmente e senza residuo nell' acqua regia. Le proprietà particolari che il platino possede in questo stato di divisione sono le seguenti: al pari del carbone di legno, esso assorbe i gas e li condensa nei suoi pori, svolgendo del calore; se, dopo averlo privato interamente dell' aria e di ogni umidità, sotto il recipiente della macchina pneumatica, col mezzo dell' acido solforico, si fa rientrare rapi-

damente l'aria, riscaldasi talvolta fino a divenire rovente. A contatto dell'aria, esso determina l'ossidazione, non solo del gas idrogeno, ma anche del vapore di alcoole, e diviene incandescente al momento in cui lo si fa cadere sopra un corpo inumidito coll' alcoole. Esso non infiamma l'alcoole liquido di cui viene imbevuto, ma ne determina l' ossidazione a spese dell' aria, da cui risulta acido acetico e etere acetico che di continuo si volatilizzano.

La proprietà, di cui è dotato il platino diviso, di condensare i gas con isviluppo di calore, sembra contribuire alla facoltà che possede d' infiammare i gas combustibili; essa non ne è per altro la sola cagione, e l'azione ch'esercita l' alcoole liquido n'è la prova.

Edmond Davy scoprì il primo l' azione particolare del platino diviso sull' alcoole; ma sembra che il platino di cui erasi servito, e che egli avea ottenuto facendo bollire coll' alcoole il solfato platinico concentrato contenente un poco di acido nitrico, fosse una combinazione sconosciuta del platino con dell' ossigeno, del nitrogeno e con una sostanza combustibile eterea. Siamo debitori a Doebereiner di un esame più completo sulla conversione dell' alcoole in acido acetico. Zeise fece conoscere la maniera di preparare una polvere, dotata delle stesse proprietà, ch' egli ottenne facendo bollire il cloruro platinoso coll' alcoole; nella quale il platino diviso trovasi unito ad altri prodotti. Finalmente, Liebig riconobbe esattamente di qual natura fosse l' azione che le preparazioni di Davy e di Zeise esercitano.

Il platino somiglia anche all'osmio, all' iridio ed al palladio, in ciò, che tutti i gradi di combinazione che sono a loro comuni prendono la stessa forma cristallina, cioè sono isomorfi. Inoltre, esso ha assolutamente la stessa capacità di combinazione che l' iridio, di maniera che i cloruri platinoso e platinico, gli ossidi platinoso e platinico hanno esattamente la stessa composizione in centesimi che hanno le combinazioni corrispondenti dell' iridio. (Gli stessi rapporti esistono fra il nichelio ed il cobalto, fra il telluro e l'antimonio.) Il platino non produce peraltro lo stesso numero di combinazioni che l' iridio.

Il platino è insolubile in tutti gli acidi, eccettuata l'acqua regia. Per via secca si può ossidarlo, fondendolo con la potassa caustica o col nitro.

Ossidi di platino. Non si conoscono con certezza che due gradi di ossidazione del platino : l'ossido platinoso e l' ossido platinico.

1.° *Ossido platinoso.* Lo si ottiene sotto forma di polvere nera, quando si fa digerire il cloruro platinoso nella potassa caustica. L' eccesso di alcali discioglie una porzione di ossido ed acquista una tinta verde, che può divenir tanto carica che il liquore somigli all'inchiostro. L' ossido platinoso può essere precipitato da questa dissoluzione coll' acido solforico. La polvere nera è l' *idrato platinoso.* Esposto all' azione del calore, fornisce da principio dell'acqua, poi del gas ossigeno e lascia del platino metallico. L'idrato platinoso detona coi corpi combustibili. Gli acidi lo disciolgono lentamente, e producono dei sali platinosi, la dissoluzione dei quali è verde traente al bruno. Esso è formato di 92,5 parti di platino e di 7,5 di ossigeno.

2.° *Ossido platinico.* É difficile isolare quest'ossido completamente, imperciocchè, non adoprando un eccesso di alcali si ottiene solitamente un sottosale, o, quando l' alcali predomina, si forma una combinazione dell' alcali coll' ossido. Si discioglie il solfato platinico nell' acqua, e lo si decompone col nitrato baritico, da cui risulta del solfato baritico e del nitrato platinico. Si può precipitare da questo sale la metà dell' ossido platinico mediante la soda caustica; aggiungendo una maggior quantità di alcali, si precipita un sottosale che diviene bianco diseccandosi. L' ossido platinico precipiteto è allo stato d' *idrato* bruno rossastro, voluminoso, e perfettamente simile all' ossido ferrico precipitato dall'ammoniaca. Si restringe molto colla diseccazione; il suo colore non diviene considerabilmente più carico. Riscaldato in vasi distillatorii abbandona prima la sua acqua e diviene nero, poi il suo ossigeno, e lascia del platino metallico.

L'ossido platinico si combina cogli acidi, e forma con essi degli ossisali particolari, che sono gialli o rossastri: pochi sono quelli che vennero

studiati. Esso possede un'affinità manifesta colle basi, e forma delle combinazioni insolubili cogli alcali, colle terre alcaline, colle terre propriamente dette, e con varii ossidi metallici. Per ottenere la combinazione dell' ossido platinico colla potassa, bisogna mescere il cloruro doppio platinico e potassico con un eccesso d' idrato potassico, aggiungere al miscuglio un poco di acqua affinchè la massa coli mediante il calore, e riscaldarla poco a poco fino al rosso oscuro. La massa raffreddata è di un rosso di cinabro. Si separano l'eccesso di alcali ed il cloruro potassico coll'acqua, la quale non discioglie che vestigi di ossido. Il residuo lavasi sopra un feltro con acqua. Si ottiene così un composto che somiglia alla ruggine. Nel lavacro, l' ossido attraversa facilmente la carta, formando coll' acqua pura un latte giallastro; tuttavia la maggior parte rimane sul feltro. Esso contiene 7 per 100 di potassa, di cui l'acqua non può spogliarlo. Si discioglie con lentezza, ma completamente, nell' acido idroclorico. Gli acidi solforico o nitrico non sembrano esercitare sopra di lui alcuna azione dissolvente; ma s'impadroniscono dell' alcali, in luogo del quale si sostituisce una porzione dell'acido impiegato. Allorchè si calcina fino al rosso nascente, in vasi distillatorj, abbandona la metà del suo ossigeno, e lascia una combinazione di potassa e di ossido platinoso, il cui colore è oscuro. Detona fortemente coi corpi combustibili.

La combinazione dell'ossido platinico coll'ammoniaca fa esplosione, e porta il nome di *platino fulminante*. Fu scoperta da Edmond Davy. Si ottiene nel modo seguente. Si discioglie il solfato platinico nell' acqua, e si precipita coll'ammoniaca. Il precipitato è un sottosale doppio, che si decompone digerendolo con una dissoluzione allungata di idrato sodico; la combinazione di ossido platinico ed ammoniaca rimane allora in istato di purezza. Dopo essere stata lavata e diseccata rappresenta una polvere di color bruno carico, la quale non detona che a + 214 gradi, ma colla stessa violenza dell'oro fulminante. Essa non fa esplosione colla scintilla elettrica, nè per l'urto di altri corpi, o per la percussione. Non assorbe il gas ammoniaco. L'acido solforico la di-

scioglie, ed acquista una tinta bruna carica; l'acido nitrico e l'acido idroclorico non agiscono sopra di essa. Nel gas acido idroclorico si trasforma poco a poco in sale ammoniaco platinico.

L' ossido platinico è composto di 86,05 parti di platino, e 13,95 parti di ossigeno; il metallo vi è combinato con due volte altrettanto ossigeno che nell' ossido platinoso.

Facendo la storia dell' osmio e dell' iridio, abbiamo parlato di un grado di ossidazione intermedio fra gli ossidi osmioso ed osmico, iridioso ed iridico. É naturale presumere che il platino abbia ugualmente un ossido sottoplatinoso. Secondo Edmond Davy, decomponendo il platino fulminante coll' acido nitrico bollente, rimane un ossido di platino, la cui composizione corrisponde a quella di un simile ossido intermedio. Allorchè si calcina il platino fortemente coll' idrato o col nitrato potassico, ottiensi un ossido giallo verdastro, da cui si può separar la potassa, fino ad un certo punto, col lavacro. Ma quest' ossido è di raro scevro di platino metallico, il quale rimane separato, quando lo si discioglie nell' acido idroclorico. Sottomettendo il composto di ossido platinico e di potassa ad una nuova e forte calcinazione coll'idrato potassico, si ottiene un composto di potassa e di ossido platinico di colore molto più carico, che dopo essere stato lavato coll'acqua, si discioglie senza residuo nell'acido idroclorico, con cui si fa digerire. La soluzione, unita al cloruro potassico, produce prima molto cloruro doppio platinico e potassico; poi, dopo l'evaporazione, un sale prismatico rosso, che è un fluoruro doppio platinoso e potassico. Egli è adunque evidente che l' ossido così ottenuto contiene più ossigeno dell' ossido platinoso, e meno dell' ossido platinico; ma, nei miei assaggi per analizzarlo, non ho trovato giammai il cloruro platinoso in proporzione fissa e invariabile, rapporto al cloruro platinico; e vidi sempre ch' esso comportavasi come un miscuglio indeterminato di ossido platinoso e di ossido platinico. L' esistenza dell' ossido suplatinoso è dunque ancora dubbiosa.

Platino ed idrogeno. Non è ben deciso che il platino possa com-

binarsi coll'idrogeno; peraltro le combinazioni che ottengonsi coi metodi seguenti sembrano renderlo verisimile. Si precipita coll'ammoniaca un miscuglio di cloruro platinico e di cloruro ferrico; si lava bene la combinazione dei due ossidi metallici; e, dopo averla diseccata, la si ripristina, al rosso nascente, in una corrente di gas idrogeno. Il metallo ripristinato gettasi nell' acido idroclorico, e, disciolto il ferro colla digestione, rimane un corpo nero. Dopo essere stato diseccato, questo corpo non ha alcuno splendore metallico, nè s' infiamma a contatto coll'alcoole; ma, riscaldato, si accende molto al di sotto del calore rovente, detona facilmente ed è lanciato in ogni parte. In vase chiuso si decompone senza esplosione,

Facendo fondere il platino col potassio, e trattata la lega coll' acqua, la quale ossida il potassio e lo discioglie, il platino si precipita in pagliette nere, analoghe, per la loro natura, alla combinazione precedente, che Humphry Davy riguardò come un idrato di platino.

Dietro ciò, tutte queste combinazioni sembrerebbero realmente contenere del gas idrogeno, solo o combinato col carbonio. Ma esse domandano un esame più accurato riguardo alla loro composizione.

Solfuri di platino. Il platino si unisce allo zolfo per via secca e per via umida. Se si riscalda il platino, estremamente diviso, nel vapore di solfo, questi due corpi si combinano con isviluppo di luce. La combinazione è di rado saturata. Essa è di color grigio, dotata di splendore metallico. Non conosciamo che due gradi di solforazione del platino:

1.° *Solfuro platinoso.* Lo si ottiene triturando esattamente un miscuglio di sale ammoniaco platinico e di solfo, e riscaldandolo in una storta, finchè tutto il sale ammoniaco ed il solfo in eccesso ne sieno scacciati. Il solfuro che rimane, è grigio di aspetto metallico, simile a quello dello stesso platino. A prepararlo per via umida, si decompone il cloruro platinoso con un solfoidrato. Dopo averlo lavato, si può seccarlo senza che si decomponga. Riscaldato in vase

aperto, il solfo brucia, e vi rimane del platino. È formato di 85,98 parti di platino e 14,02 di solfo.

Solfuro platinico. Si ottiene disciogliendo nell'acqua il cloruro platinico, e versando la soluzione goccia a goccia nella soluzione di un solfoidrato, oppure decomponendo una soluzione di cloruro doppio platinico e sodico col gas solfido idrico. (Se si fa arrivare questo gas in una soluzione ordinaria di platino formasi un precipitato, che detona qua e là quando si riscalda). Il solfuro platinico è bruno carico, e diviene nero colla diseccazione. Se si fa diseccare a contatto dell' aria, una parte del suo solfo trasformasi in acido soforico, e si forma una sì grande quantità di quest' acido, che il solfuro rimane umido, e diseccato sulla carta questa riducesi in carbone per l'acido solforico. Diseccandolo nel vuoto, sull' acido solforico, non soffre alterazione. Distillato, abbandona al rosso nascente la metà del suo solfo, e lascia un solfuro platinoso.

I due solfuri di platino costituiscono due solfobasi, ed il solfuro platinico si combina colle solfobasi più elettropositive di lui; da ciò viene ch' esso disciogliesi negli alcali caustici, nei carbonati, nei solfo idrati e solfuri alcalini, benchè in piccola quantità. Le soluzioni sono di un bruno carico, e quando vi si versa un acido, si precipita il solfuro colorito in bruno castagno. Il solfuro platinico si discioglie, mediante il calore, nell'acido nitrico concentrato, passando allo stato di solfato platinico. E' composto di 75,41 parti di platino e 24,68 di solfo.

Fosfuro di platino. Il platino si combina facilmente col fosforo, nelle stesse circostanze che il solfo. Divien allora frangibile e fusibile. Si guastano sovente i crogiuoli di platino, quando si espongono in essi i fosfati ad un' alta temperatura, e che accidentalmente vi cada del carbone. Il fosfuro di platino è d' un bianco argentino, duro, di spezzatura cristallina, più fusibile dell' argento. Ed. Davy dice che ottiensi il platino combinato col maximum di

fosforo, quando si riscalda un miscuglio di sale ammoniaco platinico e di fosfuro, e che ottiensi un fosfuro col minimum di fosfuro, riscaldando nel moto un miscuglio di platino in polvere e di fosforo. Dietro questo chimico il prodotto conterrebbe nel primo caso, 30, e nel secondo, 17, 5 per 100 di fosforo. La differenza in queste proporzioni dipende dalla temperatura, e non si possono riguardare questi due fosfuri come due combinazioni definite. Edm. Davy crede aver trovato che il fosfuro di platino fuso cristallizza in cubi. Pellettier propose d' impiegar il fosforo in vece dell'arsenico, per rendere il platino malleabile.

Boruro di platino. Si ottiene, secondo Collet-Descotils, fondendo il platino col borace e col carbonio. La combinazione è dura, cruda, leggermente cristallina, e, disciolta nell'acqua regia, fornisce dell'acido borico.

Siliciuro di platino. Si ammise per qualche tempo l'opinione di Collet-Descotils, che il platino si combinava al carbonio e diveniva più fusibile. Questo chimico aveva trovato che il platino poteva contenere fino un tre per 100 di carbonio. Ma Boussingault fece vedere che questo platino invece di essere unito al carbonio, era combinato col silicio. L' asserzione di Collet-Descotils mi mosse a tentare di ottenere il platino malleabile, dietro lo stesso principio che seguesi nella preparazione del ferro malleabile, cioè facendo fondere il platino mescolato con polvere di carbone, e bruciando dipoi il carbone all' aria ; ma non vi sono riuscito. Il platino entrò bensì in fusione: ma non si potè renderlo malleabile. Il suo peso specifico era 18, 3, ed era durissimo e granelloso. Boussingault avea trovato il suo peso specifico 17, 7. Le osservazioni da lui fatte sul preteso carburo di platino mi mossero ad esaminarlo io pure, e trovai che il platino era combinato con una quantità considerabile di silicio; di maniera che, trattandolo coll'acqua regia, coprivasi prestamente d' una crosta di acido silicico abbastanza grande per opporsi alla dissoluzione del metallo. Il platino avea tratto questo silicio

dalle ceneri del carbone con cui lo si avea riscaldato, nonchè dal crogiuolo. Benchè sia credibile che il platino possa combinarsi con una certa quantità di carbonio, il composto peraltro che riguardavasi generalmente come un carburo, non è che un siliciuro. Boussingault trovò che il platino, mescolato col carbone scevro di silicio, non può esser fuso.

Leghe di platino. Il platino si allega facilmente alla più parte dei metalli. Adoperandolo in proporzioni convenienti, esso combinasi ad alcuni con isviluppo di luce sovente intensissimo. Fox ha osservato, che facendo fondere il platino collo stagno, coll' antimonio, collo zinco o col piombo, il miscuglio si riscalda fino al rosso bianco completo. Se si ruotolino insieme due fogli di piombo e di platino, e si facciano riscaldare ad una estremità, la massa si riscalda, al momento della combinazione, a segno di essere lanciata in aria da tutte le parti.

Il platino ha molta affinità pel potassio, e si combina secolui ad un' alta temperatura. Trattata questa lega coll' acqua, se ne staccano le pagliette nere di cui abbiamo parlato superiormente, considerandole una combinazione di platino e d' idrogeno.

Il platino, quale ottiensi dalla decomposizione del sale ammoniaco platinico, si allega all' *arsenico* con isviluppo di luce, e la lega si fonde. Facendo fondere insieme una parte di platino ed una di arsenico, ottiensi una parte ed $\frac{1}{3}$ di arseniuro di platino. Parti uguali di platino e di *molibdeno* formano una massa di color grigio chiaro, dotata di splendore metallico, cruda e di spezzatura fina. Una parte di platino e quattro di molibdeno producono una lega di color grigio azzurro, dura, cruda, di spezzatura granellosa.

Si ottiene col *tungsteno* una massa metallica, grigia e spezzabile.

Il platino forma coll'*antimonio* una massa metallica, dura, cruda, di spezzatura granellosa, fina; la maggior parte dell'antimonio può

esserne scacciata colla calcinazione. Fox propose di dare della coerenza al platino facendolo fondere coll'antimonio, poi scacciandonelo, come si è detto all' articolo dell'oro. Il piccolo bottone di platino rimasto si lavora alla fucina.

La lega di platino e di *iridio* è perfettamente malleabile quando la proporzione di questo ultimo giunge al più da uno a due centesimi; la sua durezza è molto maggiore di quella del platino puro, e resiste maggiormente all' azione del fuoco e dei reagenti. Questa lega conviene particolarmente nella costruzione degli utensili di chimica. Una maggior quantità di iridio rende il metallo spezzabile, di maniera che si fonde sotto il martello. Quando la lega contiene parti uguali di questi due metalli, è del tutto cruda, ma si può saldarla.

Il platino forma collo *zinco* un miscuglio grigio azzurro, fusibilissimo, tanto fragile che si può facilmente ridurlo in polvere. Esponendolo ad un' alta temperatura, il zinco resta bruciato; peraltro, con questo metodo, la totalità dello zinco non può essere separata dal platino, perchè la massa rimanente che contiene meno zinco è pochissimo fusibile.

Lo *stagno* produce col platino una lega dura fragile a grani grossi. L' esistenza di una piccola quantità di platino basta per diminuire la malleabilità dello stagno.

Il platino si combina facilissimamente col *piombo*. Se si versa il piombo fuso in un crogiuolo di platino, il piombo discioglie, mentre si raffredda, una porzione considerabile del crogiuolo.

Il *bismuto* si allega pure al platino, ed una parte del platino può estrarsi dalla lega col mezzo della *liquazione*.

Il *rame* si allega facilmente al platino, a parti uguali; la lega è di un rosso chiaro, senza duttilità; $\frac{1}{26}$ di platino comunica al rame un color roseo ed una spezzatura a grano fino; la lega è duttile, e si conserva meglio all' aria che il rame puro. Secondo Clarke, parti eguali di rame e di platino danno una lega

duttile, di color giallo d' oro. Con sette parti di platino, sedici di rame ed una di zinco, Cooper ottenne una lega gialla d'oro. (V. l'articolo dello zinco.)

Parti uguali di platino e di *nichelio* danno una lega fusibile, d' un giallo pallido, suscettibile di bel polimento, che possede la proprietà del nichelio di essere attratta dalla calamita.

Il *cobalto* forma ugualmente una lega fusibile col platino.

Il platino battuto alla fucina non viene intaccato dal *mercurio*; ma il metallo, che ottiensi dalla decomposizione del sale doppio platinico ed ammonico, si combina facilmente col mercurio, ad una temperatura alquanto elevata. La massa si riscalda mentre si opera la combinazione. L' amalgama è viscoso e molle come il butiro, e s'indurisce poco a poco.

L' *argento* si allega facilmente al platino, e forma seco lui una lega difficilissima a fondersi, molto meno duttile dell' argento, che si può decomporre in parte colla liquazione. Piccola quantità di platino comunica una maggiore solidità all' argento ; basta aggiungervi un 7 per 100 di platino per renderlo meno duttile, e diminuire la sua bianchezza. Quando la proporzione di platino eccede 5 per 100, l' argento sottomesso alla coppellazione resta pressochè immutato, e non offre il fenomeno della folgorazione proprio all'operazione della coppella. Trattando la lega di platino e di argento con l' acido nitrico, la dissoluzione ritiene sempre tanto platino, che quando vuolsi purificar l' oro contenente platino, lo si fa fondere coll' argento, acciocchè il platino si disciolga unitamente all'argento nell'acido nitrico.

La inalterabilità del platino al fuoco, la sua insolubilità nella più parte degli acidi, la proprietà che possede, quando è stato battuto al fuoco, di non essere attaccato dal solfo nè dal mercurio, lo rendono più adattato di qualunque altro metallo a costruire gli utensili di cucina e di chimica, sovrattutto i crogiuoli. Esso è un poco caro, però assai meno dell'oro, e vale, dopo essere stato lavorato, all' in-

circa 4 volte e mezzo il suo peso di argento contenente un settimo di rame.

Quando adopransi vasi di platino occorre prendere le seguenti precauzioni per conservarli intatti:

1.° Non servirsi di essi nei miscugli che possono svolgere il cloro;

2.° Non fondere in essi il nitro nè l'alcali caustico, i quali, anche quando l'aria ne è espulsa, fanno passare il platino allo stato di ossido platinoso, che si discioglie nell'alcali e gli comunica una tinta verde nerasta; operando all'aria libera, il platino passa al grado maggiore di ossidazione, di cui si trattò superiormente;

3.° Non calcinare, in essi, miscugli che possano lasciare un residuo di metallo o di fosforo: per esempio, nessun sale metallico di acido vegetale, perciocchè allora il platino si combina coi metalli ripristinati, e, quando si disciolgono cogli acidi, il platino cui sono allegati si distacca nel tempo stesso dal crogiuolo, in cui perciò risulta una fossetta;

4.° Non bisogna innalzare la temperatura del crogiuolo fino al rosso bianco quando vi si calcinano ossidi metallici che non abbiano una fortissima affinità per l'ossigeno, come quelli di piombo, di bismuto, di rame, di cobalto, di nichelio, di antimonio: poichè, quantunque questi ossidi non sieno ripristinabili per sè medesimi, essi vengono restituiti allo stato metallico pel loro contatto col platino riscaldato al rosso bianco, e si allegano all'interna parete del crogiuolo. A dir vero, il metallo estranio può essere separato mediante l'azione alternata di un leggiero calore rovente e degli acidi; ma l'interna parete del crogiuolo acquista allora una tale porosità, che si può riguardarlo come perduto;

5.° Nelle calcinazioni forti e prolungate bisogna preservare il crogiuolo dal contatto dei carboni. Senza tale precauzione, il platino si combina, sotto l'influenza simultanea del carbone e delle ceneri, con quantità poco a poco crescenti di silicio, e dopo alcuni anni che lo si è adoperato, il crogiuolo comincia a divenir fragile e a fendersi.

I fori ne' crogiuoli di platino possono otturarsi coll'oro; ma quando si sottomette un tale crogiuolo ad una calcinazione fortissima, l'oro si combina col platino, ed il pertugio si riapre.

S' incominciò a fare arnesi di cucina di rame rivestiti di un leggerissimo strato di platino, come il *plaited* degli inglesi. Cooper fece vedere, che il precipitato che forma il nitrato mercurioso in una dissoluzione di platino dà il più bello smalto nero che si possa produrre, quando dopo averlo seccato e privato colla sublimazione dal cloruro mercurioso, lo si fa fondere collo *strass* o col flusso ordinario.

5. *Del palladio.*

Il palladio entra nel minerale di platino in piccola quantità, che varia da $\frac{1}{3}$ ad 1 per cento. Wollaston l' ha ritrovato pure in una sabbia di platino del Brasile, allo stato di semplice miscuglio, e costituente un minerale distinto, ch' era palladio nativo quasi puro, e presentasi sotto forma di pagliette metalliche più o meno grandi, aventi una tessitura radiata, nella quale i raggi divergenti partono da uno dei lati delle pagliette. Bennck trovò, poco fa, il palladio in piccola quantità nel seleniuro di piombo di Filkerode, nell' Harz.

Il palladio venne scoperto, nel 1803, da Wollaston, che, senza far conoscere il suo nome, ne diede una certa quantità al mercante di minerali, Forster, a Londra, per venderlo. Le opinioni intorno la natura e l'origine di questo nuovo metallo erano divise; però si credeva originalmente non fosse altra cosa che un prodotto del metodo proposto da Mussin-Pusckein, per lavorare il platino mediante il mercurio. Chenevix enunciò che era pervenuto a preparare il palladio mescendo delle dissoluzioni di platino e di mercurio, versandovi del solfato ferroso, e facendo fondere il miscuglio precipitato. Ma il suo metodo non riuscì a nessun altro, e si riseppe di poi ch' egli impiegava della polvere di carbone e del borace per far fondere i precipitati, e che quanto egli riguardava come palladio non era che una combi-

nazione di platino col silicio e col boro. Infine, Wollaston fece conoscere il seguente metodo per ottenere questo metallo, fino allor problematico; si discioglie la sabbia di platino nell'acqua regia, si evapora il liquore, finchè l' eccesso di acido sia scacciato, oppure si satura questo eccesso molto diligentemente, con soda caustica; poi si versa nel liquore una dissoluzione di cianuro mercurico, finchè non producasi più precipitato. Avviene talvolta che il precipitato si formi soltanto dopo alcun tempo. Il palladio si precipita solo; perciocchè nessuno degli altri metalli decompone il sale mercurico. Il precipitato è di un giallo chiaro, e fornisce del palladio puro, quando si espone ad un forte calore rovente. Con tale metodo la sabbia di platino fornisce circa $\frac{1}{2}$ per cento di palladio.

Per estrarre il palladio dalla dissoluzione del minerale di platino (*vedete* pag. 53), d' onde venne precipitata la più gran parte del platino mediante il cloruro potassico o ammonico, si procede come segue: si rende acido questo liquore versandovi dell' acido idroclorico; si precipitano i metalli che si trovano disciolti, mediante il ferro o lo zinco puro; il ferro rimane nella dissoluzione. Si fanno digerire coll'acido idroclorico i metalli precipitati, si lavano bene, e si disciolgono nell'acqua regia. La dissoluzione contiene allora del platino dell' iridio, del rodio, del palladio e del rame. La si neutralizza, quanto esattamente è possibile, con carbonato sodico; poi si aggiunge del cianuro mercurico. Passati alcuni momenti, formasi un precipitato bianco di cianuro palladioso che si lava sopra un feltro. Allo stato di purezza, il cianuro palladioso è senza colore; ma ottenuto, come dicemmo, la sua tinta trae ordinariamente al verdastro, ciocchè proviene da un poco di rame che si è precipitato con esso. Per togliergli questo rame, che trovasi pure nel precipitato ottenuto col metodo di Wollaston, si brucia il cianuro palladioso, si ridiscioglie il metallo nell' acqua regia, si aggiunge al liquore del cloruro potassico, una volta e mezzo il peso del palladio disciolto, e si evapora a secchezza, versandovi sulla fine un po' d' acqua regia. Formasi un cloruro doppio palladico e potassi-

co, di color rosso intenso, che è insolubile nell' alcoole. Riducesi in polvere fina, lo si lava coll' alcoole, che discioglie del cloruro doppio rameico e potassico. Per estrarre il palladio dal sale doppio che resta, si espone in un crogiuolo di porcellana ad un calore fortissimo; oppure si mesce con sale ammoniaco, ed allora calcinasi men fortemente. Si lava in seguito con acqua.

Il palladio è quasi tanto refrattario che il platino; ma si può più facilmente saldarlo (*Vedete* il solfuro palladioso). All' esterno rassomiglia perfettamente al platino. É assai malleabile: allo stato fuso, il suo peso specifico è 11,3; quando è laminato è 11,8. Ha pochissima affinità per l' ossigeno, e non prova alcuna ossidazione, nè meno al rovente bianco. Ad una certa temperatura, la sua superficie si appanna, diviene azzurrastra, e passa allo stato di sottossido; ma ad un calore più forte esso viene ripristinato. Non si ossida punto al polo positivo della pila elettrica, e facendolo bollire coll' acido solforico o idroclorico concentrato, resta appena intaccato; però comunica a questi acidi un colore più o meno rosso. L' acido nitrico lo scioglie, acquistando un colore rosso brunastro; l'acido convertesi in acido nitroso, e non si vede svolgersi gas nitroso, a meno che non si riscaldi il liquore, perciocchè allora l'acido nitroso è decomposto. L' acqua regia discioglie il palladio con facilità. Una dissoluzione alcoolica di iodo, fatta seccare sul palladio, lo annera, mentre non intacca il platino; ciocchè fa distinguere i due metalli, l'un dall' altro, quando sono lavorati.

Ossidi di palladio. Il palladio ha molto più affinità per l' ossigeno del platino. Esso forma due ossidi ben distinti, che si possono ottenere allo stato isolato. Facendolo roventare, la superficie divenendo azzurrastra, è probabile che provi un' ossidazione. Io ho riscaldato peraltro del palladio polveroso nel gas ossigeno, finchè divenne azzurro, e non ho mai potuto scorgere aumento sensibile nel di lui peso. La tinta azzurra non può provenir dunque che da una ossidazione molto superficiale, che annuncia tuttavia la esistenza di un ossido azzurro di palladio.

Ossido palladioso. Questo è l' ossido di palladio conosciuto da lungo tempo. Si ottiene disciogliendo il palladio nell' acido nitrico, evaporando la dissoluzione fino a secchezza, e calcinando dolcemente il nitrato. L'ossido rimane sotto forma di una massa nera che gli acidi disciolgono difficilissimamente e con lentezza. Si può del pari prepararlo mescendo un sale di palladio con carbonato potassico, e riscaldando il miscuglio fino al rosso nascente. Sciogliendo poscia la massa salina nell' acqua, l'ossido palladioso rimane puro. Per via umida, ottiensi un *idrato palladioso*, precipitando la dissoluzione di un sale palladioso col carbonato potassico o sodico in eccesso : svolgesi dell'acido carbonico, e l'idrato, di un colore brunastro intensissimo, si precipita. Ad un leggero calore rovente abbandona la sua acqua ; ma non è ripristinato che per una calcinazione violenta. Non si può precipitarlo con un alcali caustico, perciocchè il precipitato che formasi è un sottosale, e si discioglie in un eccesso di alcali, donde risulta un liquore scolorito. É difficilissimo ossidare il palladio mediante la calcinazione con idrato potassico e nitro ; l' ossido che formasi allora non è al più alto grado di ossidazione : è un ossido palladioso. Questo è composto di 86,94 parti di palladio e 13,06 di ossigeno.

Fino al presente non si pervenne a produrre un ossido supalladioso.

Ossido palladico. Lo si prepara prendendo il cloruro palladico e potassico secco (perciocchè questo sale è decomposto quando si scioglie nell'acqua) e versandovi sopra una dissoluzione d' idrato e di carbonato potassico, di cui si mette un eccesso, colla precauzione di non aggiungerne che piccola quantità per volta, e mescer bene il miscuglio. Si separa allora un corpo bruno giallastro, composto d'ossido palladico, d'acqua e di alcali. Se si versa tutto ad un tratto un eccesso di alcali sul sale palladico, si scioglie ogni cosa ; ma la dissoluzione, che è di un bruno intenso, diviene poscia gelatinosa, e lascia deporre la maggior parte dell' ossido. L' alcali non può venire estratto da questa combinazione mediante il lavacro, e gli acidi che ne lo tolgono disciolgono nel tempo medesimo l' ossido. Se si fa bollire la dissoluzione alcalina

del cloruro palladico, tutto l' ossido palladico si precipita ; il precipitato non contiene punto d'acqua, ma l'ossido palladico vi è combinato con dell' alcali. L' idrato bruno ha, quando è secco, un color giallo brunastro intenso simile a quello della terra di Cologna. Lavato coll'acqua bollente, perde in gran parte la sua acqua e diviene nero. Riscaldando l' idrato secco in vasi distillatori, si decompone con tale violenza, e l' acqua si svolge sì rapidamente colla metà dell'ossigeno, che il residuo è gettato fuori del vase. L'ossido che non contiene acqua combinata, abbandona tranquillamente il gas ossigeno. L'ossido palladico, malgrado la potassa ch' esso rinchiude, disciogliesi difficilissimamente negli ossacidi; le dissoluzioni sono gialle. Coll'acido idroclorico allungato esso svolge del cloro, mentre coll'acido idroclorico concentrato ripassa allo stato di cloruro palladico e potassico.

L' ossido palladico è formato di 76,90 parti di metallo e 23,10 di ossigeno; vale a dire il palladio vi è combinato con due volte altrettanto ossigeno che nell' acido palladioso.

Solfuro palladioso. Il palladio facilmente si unisce al solfo con isviluppo di luce. Il risultato della combinazione è una massa fusibile, di un bianco grigio, brillante e cruda. Quando la si arroste, si decompone lentissimamente, e fornisce una polvere rossa brunastra, la quale pare essere l'ossido palladioso in combinazione coll' acido solforico, combinazione che si discioglie facilmente nell'acido idroclorico, e che si ripristina quando la si calcina fortemente. Wollaston fece fondere il solfuro palladioso col borace per rendere il palladio coerente senza fonderlo; lo zolfo venne scacciato, e il metallo rimanente potè poscia esser battuto al fuoco e laminato. Per via umida, ottiensi il solfuro palladioso, facendo giungere del gas solfido idrico in una dissoluzione di palladio. Esso è di un bruno intenso.

Il solfuro palladioso è composto di 76,80 parti di metallo e 23,20 di solfo.

Non si è ancora esaminato se esista un solfuro palladico. Lo si otterrebbe decomponendo il cloruro palladico e potassico secco,

che s'introdurrebbe per piccole porzioni nella dissoluzione di un solfoidrato. Il gas solfido idrico solo comincia a ridurre il sale allo stato di cloruro palladioso, lasciando deporre del solfo.

Fosfuro di palladio. Il fosforo forma col palladio una combinazione fusibile.

Carburo di palladio. Non si può ottenere questo composto riscaldando un miscuglio di carbone e di palladio, sebbene il carbonio abbia molta affinità per questo metallo. Woehler scoperse che quando si tiene un foglio di palladio nella fiamma di una lampada alcoolica, o lo si ponga in piedi, il metallo si cuopre di fuliggine, sebbene l'alcoole non ne deponga sopra altri corpi. Se lasciasi il palladio più lungo tempo nella fiamma, si vedono crescere alle sue faccie delle masse di carbone, simili a quelle che si formano sovente sul lucignolo delle candele accese. Se togliesi una di queste escrescenze carbonose, e la si bruci, essa lascia uno scheletro finissimo di palladio. Il luogo in cui poggiasi il carbone è inuguale, e tutto il foglio di palladio trovasi talmente carburato, che non si può più piegarlo, ed al minimo sforzo si spezza. Se prendesi del palladio allo stato porroso in cui si ritrova, quando si ripristina il sale ammoniaco palladico col calore, e lo si metta ancora rovente sul lucignolo di una lampada a spirito di vino non accesa, non tarda a cuoprirsi di una massa carbonosa di un volume molto maggiore del proprio, la quale, finchè la si lascia a suo posto, si mantiene al calore rovente, e spande vapori di acido piroacetico. Questa massa carbonosa tutta intiera contiene del palladio, e, quando se ne brucia una piccola quantità, presa anche alla superficie estrema, resta del palladio dopo la combustione. La proprietà di precipitare il carbone dalla fiamma e di combinarsi con esso, è particolare del palladio come dell'iridio. Però il platino e il ferro pajono pure esserne dotati sebbene a un debolissimo grado.

Leghe del palladio. Il palladio forma delle leghe, la maggior parte frangibili coll'*arsenico*, col *ferro*, col *bismuto*, col *piombo*, collo

stagno, col *rame*, coll' *argento*, col *platino*, e coll' *oro*. La lega di *nichelio* e palladio è duttile. Col *mercurio* produce un amalgama liquido, che ottiensi quando si agita una grande quantità di questo metallo in una dissoluzione di palladio. Ma se il palladio precipitato dal mercurio è in eccesso, ottiensi una polvere metallica nera, formata di 48,7 parti di mercurio e 51,3 di palladio; il mercurio non può più venire scacciato da questa combinazione, che con una calcinazione prolungata al rosso bianco.

Si propose d' impiegare il palladio per gl' istrumenti di astronomia e di matematica, che dimandano una graduazione esatta e delicata. In tal caso occorre, per meglio vedere, servirsi di un metallo bianco; l' argento nulla lascia a desiderare quanto al colore; ma, dopo qualche tempo, viene appannato dalle esalazioni solforose spessissimo sparse nell' aria, diventa giallo, e finalmente nero. Il palladio, al contrario, non prova alterazione, e si usò molto vantaggiosamente per la costruzione del celebre circolo murale dell' Osservatorio di Greenwich, in Inghilterra.

6. *Del rodio.*

Questo metallo venne scoperto nel 1803 da Wollaston. Lo si trova nella miniera di platino. Wollaston ne ottenne $\frac{4}{10}$ per cento dal platino del Brasile. La miniera di platino d' Antioquia, nella Colombia, specialmente presso Barbacoas, contiene poco più di 3 per cento di rodio.

Parlando del palladio, ho detto che si precipita questo metallo, mediante il cianuro mercurico, dalla dissoluzione rimanente della miniera di platino. Si versa un poco d' acido idroclorico nel liquore d' onde venne precipitato il palladio, e lo si evapora a secchezza. L' acido idroclorico scaccia l' acido idrocianico dal cianuro mercurico che fu messo in eccesso, e trasforma il cianuro in cloruro. Il sale diseccato viene ridotto in polvere finissima, e lavato con

alcoole a 0,837. Questo dissolvente s' impadronisce dei cloruri doppi che forma il sodio col platino, l'iridio, il rame e il mercurio, e non discioglie punto il cloruro doppio rodico e sodico, che resta sotto forma di una polvere di un bel rosso carico. Lavasi questo sale con l'alcoole, poi si espone ad una calcinazione forte e prolungata per estrarne il rodio. Ma il miglior metodo per ripristinare il rodio, consiste a riscaldar dolcemente il cloruro doppio in una corrente di gas idrogeno, e sciorre in seguito il cloruro sodico nell' acqua.

Esiste ancora un altro metodo per sèparare il rodio dai metalli, che trovansi mescolati con esso in questa massa salina: io ora passo a descriverlo, non perchè sia preferibile a quello onde ho parlato, ma perchè in alcuni casi il suo uso può offrire qualche utile. Si mesce il sale secco con una volta e mezzo il suo peso di carbonato potassico, e si calcina il miscuglio. Il residuo si tratta con l' acqua, che non intacca gli ossidi metallici. Disciogliesi l' ossido rameico mediante l' acido idroclorico. Il nuovo residuo si mesce accuratamente con 5 volte il suo peso di bisolfato potassico anidro, poi fondesi. Si tiene la massa allo stato di fusione rovente, in un crogiuolo di platino ben coperto, fino a che, togliendo il coperchio, si comprenda che il sale è vicino a fissarsi. L' ossido rodico si discioglie nel bisolfato, effetto che avviene del pari, se non meglio, quando i metalli che accompagnano il rodio furono essi stessi ripristinati. Si tratta la massa salina coll'acqua bollente; si riprende il residuo col bisolfato potassico, il che si ripete finchè il bisolfato si colori durante la calcinazione. Si versa un eccesso di carbonato potassico nelle dissoluzioni acide; si evapora la massa fino a secchezza, si calcina il residuo. L' acqua che versasi in seguito non discioglie minimamente l'ossido rodico; questo si ripristina mediante il gas idrogeno, o riscaldandolo fino al rovente bianco.

Esternamente il rodio molto somiglia al platino. Il calore che noi possiamo produrre nei nostri fornelli non è bastante per fonderlo. Non potendo essere saldato, non si perviene a dargli coe-

renza, che calcinando del solfuro o dell'arseniuro di rodio fuso, in un vase aperto e al rovente bianco, finchè non ritenga più zolfo od arsenico. Ottiensi allora un solo bottone, un po' spugnoso, avente il colore e lo splendor dell'argento. Secondo Wollaston, il peso specifico del rodio è circa 11. È spezzabile e durissimo; si può ridurnelo in polvere. Per via umida, non è solubile negli acidi; ma quando lo si fa fondere con certi metalli, per esempio con platino, rame, bismuto o piombo, e si tratti la lega con acqua regia, disciogliesi nel tempo stesso che questi metalli. Dopo essere stato allegato all'oro o all'argento, non disciogliesi più quando si fa disciorre l'altro metallo. Lo si rende solubilissimo mescendolo allo stato di polvere fina, col cloruro potassico o sodico; e riscaldando il miscuglio in una corrente di gas cloro fino al rosso nascente. Formasi allora un sale doppio solubilissimo nell'acqua. Le dissoluzioni del rodio hanno un bel color rosso, e da questo il metallo trae il suo nome. Per via secca, disciogliesi, come si è già veduto, nel bisolfato potassico; mentre accade la reazione svolgesi del gas acido solforoso.

Ossidi di rodio. Il rodio ha molta più affinità per l'ossigeno che i metalli precedenti di questa sezione. Si ossida facendolo arroventare, e specialmente quando riscaldasi, allo stato di polvere fina, in vasi aperti fino al rovente ciliegia. Sembra avere due ossidi, l'ossido rodioso e l'ossido rodico, dei quali il primo non si ottenne peranco isolato. Io non descriverò adunque che l'ossido rodico.

Ossido rodico. Si può prepararlo per via umida e per via secca. Per via secca, si ottiene riscaldando fino al rovente in un crogiuolo d'argento, la polvere di rodio con potassa caustica ed un poco di nitro. Il metallo si gonfia e diviene d'un bruno caffè: esso è allora una combinazione di ossido rodico e di potassa. Si separa coll'acqua l'eccesso d'alcali e di nitro, si lava ben l'ossido, e lo si mette a digerire nell'acido idroclorico. In principio si svolge un poco di cloro, che pare provenir da un residuo di acido nitrico; l'os-

sido cangia poco a poco d'aspetto, a misura che l'acido discioglie la potassa. Lavandolo lungo tempo con acqua bollente, prova lo stesso cangiamento. Il residuo è un *idrato rodico*, il cui colore è di un grigio traente al verde, ch'è insolubile negli acidi.

Per estrarre l'idrato rodico dal cloruro doppio rodico e potassico o sodico conviene versare un eccesso di carbonato potassico o sodico, nella dissoluzione di uno di questi sali, ed evaporare il miscuglio. Il liquore non s'intorbida per nulla al momento in cui si mescono le due dissoluzioni, ma, durante la evaporazione, la massa intiera rappigliasi in gelatina. Ricevesi l'idrato sopra un feltro e lo si lava bene. Il suo colore è lordo, di un grigio verdastro traente al giallo. Il liquore contiene talvolta un po'd'ossido in dissoluzione, ed allora esso ha una tinta verdastra. L'idrato cosi ottenuto contiene dell'alcali, che l'acqua punto non gli toglie. Gli acidi disciolgono poco a poco l'idrato e l'alcali, acquistando essi un colore giallo e producendo dei sali doppi. La dissoluzione nell'acido idroclorico è ugualmente gialla, e non acquista il color rosso del cloruro doppio che con una forte concentrazione, o colla diseccazione.

Versando un eccesso di ammoniaca nella dissoluzione di un sale rodico, non si precipita nulla in principio. Il colore della dissoluzione impallidisce poco a poco, e diviene alla fine di un giallo pallido, mentre si forma un precipitato di un bel colore citrino. Questo precipitato è composto d'ossido rodico d'ammoniaca e d'acqua. La dissoluzione gialla contiene un sottosale. Dopo essere stata seccata, la combinazione d'ossido rodico e d'ammoniaca è di un giallo pallido e polverosa; quando la si riscalda in una storta, produce dell'acqua e del gas nitrogeno, senza alcuna crepitazione, e lascia del rodio metallico. Gli acidi agiscono sopra essa nella medesima guisa che sul composto d'ossido rodico e di potassa.

L'ossido rodico forma cogli acidi dei sali le cui dissoluzioni son gialle o di un giallo brunastro. È formato di 81,28 parti di metal-

lo, e 18,72 di ossigeno; l'idrato rodico contiene 6,6 per cento di acqua, il cui ossigeno è il terzo di quello dell'ossido rodico.

L'ossido rodico combinasi in più proporzioni coll'ossido rodioso. Quando si espone il rodio polveroso alla azione del calore rovente, il suo peso aumenta rapidissimamente di 15 $\frac{1}{3}$ per cento, e pare che la polvere nera, la quale si forma in tal caso, sia ossido rodioso. Se si continua a far roventare quest'ossido, il suo peso si accresce poco a poco, ma lentamente, fino a che il peso del metallo sia aumentato di 18,4 per cento, proporzione ch'esso non eccede giammai. Se la composizione dell'ossido rodioso è quale io dico, l'ossigeno ch'esso contiene sta a quello dell'ossido rodico come 2:3; ed allora l'ossido prodotto dalla calcinazione è una combinazione di ossido rodioso e di ossido rodico in una proporzione tale che tutti e due contengono la stessa quantità di ossigeno. Avviene anche spesso che i metalli convertansi, colla calcinazione, in composti di due ossidi in proporzioni definite. Facendo la storia del ferro, entrerò in alcune particolarità su questo genere di combinazioni.

Quando si mesce un cloruro doppio di rodio col carbonato potassico secco, e si riscaldi il miscuglio, la potassa abbandona l'acido carbonico ed una parte del suo ossigeno, senza che alcuna porzione del rodio sia ripristinata; ottengonsi in questo caso delle combinazioni di ossido rodioso e di ossido rodico.

Se si decompone, con una dissoluzione bollente di potassa caustica, il cloruro di rodio roseo insolubile nell'acqua (lo si prepara riscaldando il rodio in polvere in una corrente di gas cloro), ottiensi anche un'altra combinazione di ossido rodico e di ossido rodioso. Quest'è una massa gelatinosa, contenente dell'acqua; il suo colore è composto di giallo, di bruno, e di grigio; trattandola coll'acido idroclorico, questo discioglie l'ossido rodico, e forma coll'ossido rodioso un cloruro rodioso insolubile. In quest'ossido doppio, i due ossidi contengono la stessa quantità di rodio; ma l'ossido rodico vi è combinato con una volta e mezzo altrettanto ossigeno che l'ossido rodioso.

Le combinazioni del rodio, che noi conosciamo fino al presente, non sono isomorfe con quelle del platino; ma ugualmente il platino non forma alcuna combinazione che loro sia corrispondente o proporzionale. Non è dunque punto impossibile che il rodio e il platino appartengano alla serie stessa dei corpi isomorfi. L'ossido rodico dovrebbe, propriamente parlando, essere chiamato ossido sesquirodioso; ma sorprende come quest'ossido e i cloruri corrispondenti somiglino agli ossidi e ai cloruri sottosmici e sottiridici. D'altro lato, se la composizione dell'ossido rodico fosse proporzionale a quella di questi corpi, sarebbe singolare che i gradi inferiori di combinazione non potessero essere prodotti.

Solfuro di rodio. Si può prepararlo per via secca e per via umida. Per via secca, ottiensi riscaldando insieme il rodio e lo zolfo, d'onde risulta una combinazione fondentesi ad una altissima temperatura, per esempio al fuoco di fucina. Si può anche ottenerlo riscaldando il cloruro rodico e ammonico con lo zolfo. Questo solfuro è di un azzurro grigio dotato dell'aspetto metallico; secondo Vauquelin, contiene 25 parti di zolfo in 100 di rodio. Wollaston si serviva del solfuro di rodio per ottenere il metallo in massa coerente; egli lo riduceva colla fusione in un bottone, e bruciava in seguito lo zolfo all'aria libera.

Per preparare il solfuro di rodio per via umida è d'uopo mescere la dissoluzione del sale doppio rosso colla dissoluzione di un solfuro metallico alcalino. In principio non si precipita nulla; ma, riscaldando, deponesi una polvere di un bruno intenso, che divien nera ed acida colla diseccazione, siccome avviene al solfuro di platino.

Leghe del rodio. Il rodio combinasi, mediante la fusione, coll'*arsenico.* Quest'ultimo può venir poscia scacciato col calore, e lascia il rodio sotto forma di un globulo coerente.

Il rodio combinasi con quasi tutti i metalli ai quali si è provato allegarlo. Ho già detto che alcune di queste leghe totalmente di-

sciogliomsi nell'acqua regia, mentre altro non cedono a questo dissolvente che il metallo unito al rodio.

Non si potè ancora combinare il rodio col mercurio.

Quando lo si fa fondere con 5 a 6 parti di oro o di argento, esso altera poco l'aspetto di questi metalli. Ma gli rende meno fusibili, e la loro superficie si cuopre, durante il raffreddamento, d'ossido rodico.

Si trovò che una piccolissima quantità di rodio, aggiunta all'acciajo, migliorava le qualità di quest'ultimo, e Wollaston si è servito del rodio in ragione della sua durezza e inalterabilità per la via umida, a costruire delle penne metalliche. Queste penne sono di due lamelle elastiche d' oro e di argento, riunite ad angolo ottuso pel lato più lungo, e saldate insieme per guisa di non lasciare che la lunghezza necessaria alla fessura; tagliansi allora in punta, e si salda all' estremità appuntita d' ogni lamella un piccolo frammento di rodio, il quale s' impedisce il rapido logoramento cui sono soggette le penne fabbricate coi metalli nobili.

7. *Dell' argento.*

L'argento si trova allo stato metallico ora abbastanza puro e cristallizzato, o sotto forma di vegetazioni, ora combinato con l'oro, l'antimonio, l' arsenico od il mercurio; ma il più di sovente esso è allo stato di solfuro, sia solo, sia mescolato con altri solfuri, quali son quelli di rame, di piombo e di antimonio. Di rado lo si incontra allo stato di cloruro.

La maniera di estrarlo dalle sue miniere varia secondo la loro composizione. Il minerale d' argento il più diffuso è il solfuro di piombo (galèna), che contiene un poco di solfuro d' argento in miscuglio. La quantità d' argento giunge di rado oltre 8 oncie per quintale, e d' ordinario è di una a tre oncie.

Per estrarre l' argento dalla galèna, si acciacca il minerale, e,

col mezzo del lavacro, si separano le parti più leggiere, le quali sono sasso polverizzato, e del minerale di piombo, ch' è più pesante. Questo si fa diseccare, si arroste in fornelli particolari, affine di bruciare lo zolfo, e si fa fondere col carbone la materia arrostita. Ottiensi, colle scorie, un piombo argentifero, che si raccoglie al fondo del fornello. Si fonde poscia questo piombo in un fornello molto schiacciato, detto fornello di coppellazione, il quale ha la forma di un gran piatto, costruito col residuo delle ceneri di legno liscivate. Quando il metallo fuso arriva al rovente, si fanno agire due mantici, i quali spingono l'aria alla superficie del metallo, per modo che il piombo rimane ossidato. Si forma da principio una crosta di ossido poco fusibile, la quale vien tolta due o tre volte; in seguito si produce un ossido piombico fusibile, o litargirio, il quale si fa colare per una cavità praticata sul lato del fornello in faccia la canna dei mantici, e in maniera che la corrente d' aria spinga l'ossido piombico verso questa cavità. Un operajo si occupa continuamente a separare l' ossido piombico che si solidifica, affinchè l' ossido fuso possa colare, poichè l' operazione si arresta quando la superficie del metallo è coperta. L' oggetto di quest' operazione è di bruciare nel tempo stesso il piombo e i metalli suscettibili di ossidarsi, che sono ordinariamente un poco di rame, di ferro e di zinco; dopo ciò resta finalmente l' argento quasi puro. Però esso ha bisogno di essere fuso nuovamente in un simile fornello più piccolo, chiamato *testo*. Questo fornello è formato di ceneri di legna ben lavate e calcate in un anello di ferro; somiglia ad un gran piatto di grosso fondo e di pochissima profondità. La massa vi si tiene ad un calore più intenso che la prima volta, perchè l' argento che contiene meno piombo è più difficile a fondersi. Tutto il litargirio che formasi viene assorbito dal piccolo fornello, e, verso il fine dell' operazione, la superficie del metallo si copre dei colori dell' iride, poi diviene ad un tratto chiaro e specchiante. Questo fenomeno, conosciuto sotto il nome di *folgorazione* o *lampo dell' argen-*

to, annunzia che tutto il piombo è bruciato, e che non resta che il solo argento.

Quando la miniera d' argento che si lavora non è allo stato di miscuglio colla galena, adoprasi un altro metodo, ch'è l'*amalgamazione*. Questo metodo si segue sì in America che a Freyberg in Sassonia per estrarre l' argento dai minerali che contengono arsenico, nichelio, cobalto, ferro e rame, ma che non contengono punto di piombo od almeno pochissimo. Si assaggia dapprima quanto argento contiene la miniera; poi si mescono insieme miniere di differente ricchezza in tali proporzioni, che l' unione loro contenga 3 oncie $\frac{3}{4}$ a 4 oncie di argento per quintale. (Quando le proporzioni sono altramente, è impossibile estrarre tutto l'argento). Se la miniera non contiene pirite, bisogna aggiungerne. Riducesi il tutto in polvere finissima, la quale si mesce con 8 a 9 per cento di sale marino, e si arroste il miscuglio in un fornello di riverbero, mescendo sovente. Formasi dell'acido solforico, il quale decompone il sal marino. Una parte del cloro di questo forma coll' argento un cloruro argentico; un' altra scappa in combinazione col ferro e col solfo. Compito l' arrostimento, si ritrae dal fornello la massa agglomerata, la si riduce in polvere fina con un mulino; questa si mesce in botti con l' acqua, e vi si aggiungono de' pezzi di ferro e del mercurio. Le botti si fanno girare sui loro assi col mezzo di una ruota idraulica, oppure si fa muovere una specie di agitatore nel loro interno. Per tale movimento, il cloruro argentico viene ripristinato dal ferro, e il mercurio si allega all' argento reso libero, formando con esso un miscuglio liquido detto amalgama. Finchè la decomposizione continua, si osserva che in estate la materia contenuta nelle botti è più calda di alcuni gradi dell' aria ambiente. Si separa l'amalgama, e chiusa in pelli sottili si spreme il mercurio eccedente, rimanendo un composto solido di mercurio e d'argento. Questo composto si distilla *per descensum* in un apparecchio particolare, col quale raccogliesi il mercurio sotto l'acqua, e l'argento rimane in forma di una

focaccia porosa. Quest' operazione, che sembra complicata, è tuttavia molto semplice, e venne portata in Sassonia a tal grado di perfezione, che non si perde annualmente appena $\frac{1}{2}$ per cento di mercurio, e l' argento n' è estratto completamente.

L' argento ottenuto è abbastanza puro; per averlo allo stato di purezza chimica, bisogna sottometterlo all' operazione seguente. Lo si discioglie nell' acido nitrico puro. Si feltra la soluzione, e vi si versa una soluzione feltrata e calda di sal marino, nulla finchè più si precipiti. Il precipitato è un cloruro argentico; gli altri sali metallici rimangono nella soluzione. Si lava bene il cloruro con acqua bollente, e si disecca. Per estrarne l'argento, si fa fondere in un crogiuolo due volte altrettanta potassa, e, quand'è liquida, vi si getta poco a poco il sale argentico, il quale si ripristina producendo uno sviluppo di ossigeno e di gas acido carbonico. Introdotto tutto il cloruro nel crogiuolo, si aumenta il calore fino al grado necessario per fondere l' argento, il quale trovasi, dopo il raffreddamento della massa, al fondo del crogiuolo, riunito in un bottone. Se si unissero immediatamente il sale argentico e la potassa, e si facesse fondere insieme il miscuglio, si produrrebbe, per la decomposizione di esso, una effervescenza che cagionerebbe la perdita di molto argento lanciato fuori dal crogiuolo; può anche avvenire che la potassa fusa sormonti.

L' argento puro è il più bianco di tutt' i metalli, quello che è suscettivo della più bella politura. È più duro dell' oro, più molle del rame, e dopo l' oro il più duttile di tutti i metalli. Un grano di argento può esser tirato in un filo della lunghezza di 400 piedi. Un filo del diametro di 0, 3 di linea, sostiene, secondo Sickingen, un peso di 20 libbre 11 oncie prima di rompersi. L' argento si fonde ad un calore meno forte che l' oro ed il rame, circa a + 540 gradi. Ad un' altissima temperatura, p. e., al fuoco d' uno specchio ustorio, bolle e si volatilizza. Aggiungiamo peraltro che l' argento polito non si fonde al fuoco di uno specchio ustorio, nè meno alla

temperatura a cui fondesi il platino, perchè la sua superficie tanto liscia riflette i raggi luminosi senza decomporli. Quando l'argento, perfettamente puro in istato di fusione, riprende la forma solida, si produce alla sua superficie una sorta di vegetazione, e ad un tratto piccola porzione d'argento vedesi lanciata da lungi. Dicesi allora ch'esso *fa roccia.* La cagione di questo fenomeno fu lungo tempo sconosciuta; ultimamente Lucas fece vedere che ciò proviene perchè l'argento assorbe, fondendosi, un poco di ossigeno, il quale si svolge al momento della sua solidificazione. Le prove ch' egli ne adduce sono: 1.° Quando si versano alcune libbre d' argento fuso nell' acqua sotto una campana di vetro pur riempita d'acqua, il metallo svolge, solidificandosi, piccola quantità di aria ch' è ossigeno quasi puro; 2.° l'argento non *fa roccia* quando si ricuopre di carboni in polvere, poco prima della sua solidificazione, per cui la sua superficie invece di *far roccia* ricuopresi di reti cristalline finissime. Basta che l' argento contenga 1 a 2 per cento di rame, perch'esso più non assorba ossigeno, in conseguenza più non offre il fenomeno onde parliamo.

Quando si lascia raffreddare l' argento con lentezza, formansi talvolta cristalli assai grossi, che sono piramidi a quattro faccie, od ottaedri regolari. Ripristinando l' argento mediante la pila, cristallizza, talvolta in pagliette, talvolta in cubi ad angoli troncati. Il peso specifico di questo metallo varia fra 10, 474 e 10, 542.

Esso ha poca affinità per l' ossigeno: solo, non può essere ossidato, ad alcuna temperatura, nè dall' aria nè dall'acqua. Però vi sono certe circostanze nelle quali perviensi ad ossidarlo, mediante altissime temperature; per esempio, quando si scarica una forte batteria galvanica con un foglio sottilissimo d' argento; o che, dopo aver posto dell'argento, sopra un carbone rovente, lo si espone ad una corrente di gas ossigeno: in quest' ultimo caso, l' argento brucia, secondo Vauquelin, con una fiamma conica, la cui base è gialla, il mezzo porpora e la sommità azzurra. Se raccogliesi il fumo che si

svolge, durante l' esperienza, trovasi, esaminandolo, ch' esso consiste in ossido argentico. Mescendo questo metallo con corpi che ad una temperatura elevata hanno dell' affinità per l' ossido argentico, si perviene talvolta ad ossidare una piccola quantità d' argento al calore necessario per fonderlo; formasi allora un vetro giallo. L' acido nitrico è il miglior disciogliente dell' argento. L' acido solforico concentrato lo scioglie col mezzo del calore; l' acido idroclorico concentrato lo intacca pochissimo: però quando lo si fa digerire alcun tempo con quest' acido, la sua superficie si cuopre di cloruro argentico. Eccetto l' oro, l' argento riscaldato al rosso rovente resiste meglio che tutt' altro metallo all' azione del nitro e degli alcali caustici. Perciò si adoprano de' crogiuoli di argento puro, ogni volta che trattasi di fondere un corpo mediante un alcali; perciocchè i crogiuoli di platino, che d' altronde resitono si bene agli acidi e al più forte calore, vengono disciolti e distrutti dagli alcali caustici.

Ossidi d' argento. Fino al presente noi non conosciamo che due gradi di ossidazione dell' argento: l'ossido argentico e il surossido d' argento (1).

1.° *Ossido argentico.* Si ottiene disciogliendo l' argento coll' acido nitrico e precipitando la soluzione colla potassa caustica o col-

(1) Faraday pretende che l' argento abbia un grado di ossidazione minore di quello che forma la base dei sali argentici. Dietro le sue sperienze, lo si ottiene disciogliendo l' ossido argentico nell' ammoniaca caustica. Colla feltrazione si separa la dissoluzione dalla parte non disciolta, ch'è argento fulminante, e la si evapora a mite calore, finchè l' ammoniaca sia volatilizzata: l' ossido rimane allora sotto forma d' una polvere grigia e brillante. Secondo Faraday svolgerebbesi del gas nitrogeno per la formazione di quest' ossido, e l' ossido conterrebbe due terzi dell' ossigeno contenuto nell' ossido argentico. Ma, siccome Faraday accenna, il sale ammoniaco versato nel liquore ammoniacale ne precipita del cloruro argentico ordinario: mentre trovasi generalmente che la soluzione ammoniacale fornisce, coll'evaporazione, dei piccoli cristalli d'argento fulminante; perciò questi dati, relativi all' ossido di cui si tratta, esigono un esame profondo pria che adottarli come esatti.

l' acqua di calce. Esso ha un colore grigio brunastro, che diviene più carico colla diseccazione. Secondo Thenard e Gay-Lussac, non contiene acqua menomamente, e non forma perciò alcun idrato. Il suo peso specifico è 7, 143, secondo Herapath. Esposto al sole, svolge una certa quantità di gas ossigeno, e produce una polvere nera. Non si è peranco esaminato se questa polvere sia un sottossido, oppure argento ripristinato. L'ossido argentico è una base energica; è leggermente solubile nell'acqua purissima, reagisce come gli alcali sulla carta di tornasole arrossata, e scaccia dalle loro combinazioni una porzione degli acidi, co'quali forma de'composti insolubili. Non viene disciolto dalle soluzioni d'idrato potassico o sodico.

Si combina colla ammoniaca caustica, e produce un corpo chiamato *argento fulminante*, pericolosissimo per la violenza con cui detona. Venne scoperto, nel 1788, da Berthollet. Lo si ottiene precipitando il nitrato argentico coll' acqua di calce, lavando l' ossido sopra un feltro, e stendendolo su carta bibula affine di privarlo quant'è possibile dell' acqua; si versa poi dell' ammoniaca caustica sull' ossido ancor umido, si lasciano i due corpi a contatto alcune ore; si decanta il liquido e si trasporta la polvere nera, con precauzione e per piccole porzioni, su carta asciugante. Questa polvere nera è l'argento fulminante. Un metodo molto più sollecito per prepararlo, è quello di sciogliere un sale argentico nell' ammoniaca caustica, e precipitare il liquore, coll'idrato potassico, del quale si mette un leggero eccesso.

Se si comprime l'argento fulminante con un corpo duro, mentre è ancor umido, esso detona con una violenza senza esempio, e quando è secco, basta talvolta toccarlo con una piuma perch' esso fulmini. Lo dico ai giovani lettori, la cui curiosità potrebbe venire sollecitata dagli effetti sì violenti di questa preparazione, che cagionò funesti accidenti anche tra le mani dei Chimici sperimentati e prudenti. Si rischierebbe la vita se si tentasse introdurlo in un fiasco di vetro. Il liquore decantato dall'argento fulminante contiene una soluzione di argento fulminan-

te nell'ammoniaca caustica. Se ne decompone un poco coll'evaporazione: dell'argento è ripristinato, del gas nitrogeno si svolge, e, mentre l'ammoniaca si volatilizza, si depongono piccoli cristalli, brillanti ed opachi, i quali, toccati con un corpo duro anche in mezzo al liquore, fanno esplosione, rompono il vaso, e lanciano il liquido in aria d' ogni parte. E' facile concepir la cagione di questo fenomeno; essa dipende dalla produzione subitanea di acqua e di gas nitrogeno, al momento in cui l' ossido è ripristinato dall' ammoniaca. Ma è assai singolare che sì piccole cagioni sieno capaci di vincere le affinità che aveano prodotto l' argento fulminante. Si può ammettere che tanto sia prossimo lo sviluppo dell'affinità più possente, che basti la menoma circostanza a far preponderare l' affinità dell' idrogeno, contenuto nell' ammoniaca, per l' ossigeno dell'ossido argentico. Finchè l'argento fulminante trovasi in istato di dissoluzione, si decompone più lentamente, e si può farlo bollire senza che detoni; ma, dacchè prese la forma solida, l'urto più debole basta a distruggerlo.

Secondo Bucholz, l' ossido argentico si discioglie in piccolissima quantità nell'acqua di barite.

Frick accenna che col metodo seguente si può ottenere una porpora d' argento analoga alla porpora d' oro. Si prende una parte (per esempio mezz' oncia) di acido nitrico puro (scevro di acido nitroso), e si diluisce finchè il suo peso specifico sia 1,10, poi si aggiungono ancora 6 parti d' acqua. S' introduce in quest' acido dello stagno tagliato in fili sottilissimi, circa $\frac{1}{2}$ del peso dell' acido a 1,10. Il liquore si circonda con un miscuglio refrigerante, e si mesce d' ora in ora. Dopo 24 ore, si ha una soluzione diluita di nitrato stagnoso. Questo liquore dev' essere limpido; se esso s'intorbida, quest'è una prova che non lo si tenne abbastanza freddo, e non si può più farne uso. Il liquore limpido si diluisce con 18 volte il suo volume di acqua stillata. Prendesi allora una quantità d'argento uguale a 0,004 del peso dell'acido impiegato daprincipio, si discioglie nell' acido nitrico, si evapora l'acido in eccesso, e si discioglie il sale in 7 parti di acqua. Si prendono

0,024 parti di acido solforico puro, e si aggiunge 1,66 parti di acqua. Il tutto così preparato, si versa la soluzione d'argento nella soluzione di stagno, si agita il miscuglio, e si lascia in riposo. Poco a poco il liquore diviene di un bruno porpora carico, e, allorchè il colore non acquista più intensità, vi si aggiunge l' acido solforico che lo schiarisce: senza ciò, scolorerebbesi poco a poco. Si raccoglie la porpora sopra un feltro. Il suo colore cangia facilmente. Non si può servirsene per colorire i flussi. La natura di questo precipitato non è ancor conosciuta.

L'ossido argentico si discioglie, colla fusione, nei flussi vetrosi, e gli colora in giallo. Per preparar con quest' ossido uno smalto giallo bisogna procedere come segue. Si prendono tre parti di vetro di piombo e una parte di *flint-glass* grossamente polverizzato; si versa sul miscuglio una soluzione di $\frac{1}{5}$ d' argento nell'acido nitrico, si evapora il tutto mescendo sovente e guarentendolo dalla polvere con attenzione. La massa diseccata si fonde e si trae dal crogiuolo. Dopo il raffreddamento si riduce in polvere fina, e adoprasi a dipingere sullo smalto. Quando la pittura, applicata sullo smalto, è fusa, si espone, mentre è ancor rossa, al fumo di vegetabili accesi, il quale fa comparire il bel color giallo.

L' ossido argentico è formato di 93,11 parti d' argento, e 6,89 di ossigeno, ossia 100 parti di metallo vi sono combinate con 7,399 di ossigeno.

2.° *Surossido d' argento.* Venne scoperto da Ritter. Si depone sul conduttore positivo della pila, allorchè si scarica attraverso una debole soluzione d' argento. Secondo Ritter cristallizza in aghi lunghi 3 a 4 linee, incrocicchiati e dotati di splendore metallico. Secondo Grotthuss, cristallizza in tetraedri. Trattato coll'acido idroclorico svolge del gas cloro, trasformandosi in cloruro argentico; Grotthuss accenna che, quando lo si mette nell'ammoniaca, produce un sì abbondante sviluppo di gas nitrogeno, che le particelle di ossido si agitano nel liquido con un movimento simile a quello di un razzo matto, e in pochi istanti l'intera massa convertesi in ispuma. Unito al fosforo detona percosso col martello. Riscaldato si decompone crepitando e fornisce

dell' argento puro. L' acido nitrico lo discioglie, gli acidi solforico e fosforico ne svolgono dell' ossigeno, e danno origine ad alcuni sali argentici.

Solfuro d'argento. L'argento si unisce facilmente al solfo e forma con esso una massa cristallina, di color grigio plumbeo, e di aspetto metallico; essa è più fusibile dell'argento, cristallina e molle che si può tagliare col coltello. Questa combinazione incontrasi anco in natura, ora sotto forma cristallina, ora in dendriti o in pezzi. É sì molle che il re di Polonia Augusto fece coniare medaglie con alcuni pezzi di solfuro d'argento, trovati sotto il suo regno nelle miniere d'argento di Sassonia. Il solfo ha molta affinità coll' argento, per cui è difficile decomporre il solfuro coll'arrostimento. Volendo ricorrere alla fusione col nitro, perdesi sovente dell' argento, coll' effervescenza che si produce. Il miglior metodo per ripristinare l'argento, è quello di fondere il solfuro, e mescere la massa fusa con un ferro rovente, finchè siasi trasformata in solfuro di ferro, e in argento metallico; per ispogliare l' argento dal ferro si fonde di nuovo con nitro e poco borace. Il solfuro d'argento e l'argento si fondono insieme in ogni proporzione. Quando si tiene per lungo tempo l' argento in un luogo abitato, la sua superficie comincia ad offuscarsi, acquista una tinta oscura, giallastra, che finisce divenendo sempre più nera. Questa tinta fosca è prodotta dal solfuro d' argento, il cui solfo proviene dalle emanazioni degli uomini e degli animali. Da ciò dipende che l'argento annerisce maggiormente nei luoghi ove si abbruciano minerali carichi di solfo, per esempio il carbon fossile, come in Inghilterra; allorchè si toccano ova putride ec. con un cucchiajo d'argento, esso diviene nero per la stessa ragione. L'argento appannato dal solfo può facilmente nettarsi con fuliggine e aceto, e meglio anco con una dissoluzione di Camaleone minerale (surossido manganico calcinato col nitro). Si ottiene anche un solfuro d'argento, quando si precipitano i sali argentici col gas solfido idrico, o quando si fa fondere l'argento col solfuro di potassio, e si separa poi il potassio coll'acqua. Il solfuro d'argento è una possente solfobase. Calcinato rovente

in vasi chiusi, ritiene dei solfidi volatili, le cui combinazioni cogli alcali vengono decomposte a questa temperatura.

Il solfuro argentico è composto di 100 parti d'argento e 14,876 di zolfo, oppure di 87,04 del primo, e 12,96 del secondo.

Fosfuro d' argento. L' argento si unisce facilmente al fosforo. La combinazione è bianca, cristallina, di spezzatura granellosa, cruda; essa può essere tagliata col coltello. L' argento si combina, mentre si fonde, con più fosforo che non ne può ritenere dopo il raffreddamento, di maniera che una parte di fosforo si separa e brucia quando la massa si solidifica. Questo fosfuro sembra essere composto di 80 parti d' argento e 20 parti di fosforo.

Facendo fondere l' argento col *carbone* o col *silicio*, è facilissimo combinarlo con piccola quantità di questi corpi, i quali se ne separano quando si discioglie il metallo. Aveasi preteso che, mediante la pila voltaica, si potesse anche combinarlo coll' *idrogeno*, ma questa asserzione abbisogna di essere confermata.

Leghe di argento. Le leghe dell' argento coi radicali degli alcali e delle terre sono ancora sconosciute.

È facile combinare l'argento col *selenio.* L'argento è annerito dai vapori di selenio, dall'acido selenioso e dal selenido idrico. La combinazione è pur facile a prodursi per via umida, precipitando un sale argentico col selenido idrico, o, per via secca, facendo fondere il selenio coll' argento. Il seleniuro ottenuto per via umida, facilmente si fonde in un globulo bianco argentino, che si può schiacciare un poco, e non si può spogliare intieramente del selenio, nè coll'arrostimento, nè per la fusione con borace, con alcali o ferro : il ferro vi si discioglie producendo una combinazione granellosa, di color carico, grigio, giallastro. Se si fa fondere il seleniuro argentico, ottenuto per precipitazione, col selenio, ne prende una certa quantità, e la ritiene anche al calore rovente. Fondendosi, la sua superficie diviene specchiante; dopo il raffreddamento è grigio e molle. La porzione di selenio aggiuntavi può venire scacciata coll'arrostimento. Il seleniuro argentico è una selenibase

fortissima; quello ottenuto per precipitazione è formato di 73,16 parti d'argento, e 26,84 di selenio. Nel seleniuro, saturato di selenio colla fusione, l'argento è unito ad una doppia quantità di selenio, cioè 57,68 d' argento vi sono combinate con 42,32 in selenio.

L' argento si allega facilissimamente all' arsenico, e ne conserva una parte anche ad un fuoco il più violento. Questa combinazione incontrasi in natura, benchè rarissime volte. I mineralogisti le posero il nome di *argento arsenicale.*

Secondo Elhujart, l' argento ed il tunsteno si combinano colla fusione. La combinazione è di un bruno pallido, spugnosa ed un poco duttile.

L' argento forma col *molibdeno* un miscuglio grigio, granelloso e crudo.

L' *antimonio* e l' argento producono una massa metallica cruda, che si decompone facilmente colla fusione all'aria; l'antimonio si converte in ossido, il quale sublimasi e scappa sotto forma di fumo. Questa combinazione incontrasi in natura; le fu dato il nome di *argento antimoniale.*

La natura ci offre la lega di *telluro* e di argento nelle miniere d'oro tellurifere della Transilvania, ove trovasi ora solo, ora accompagnato al tellururo di piombo, combinato come telluribase col tellurido aurico.

L'argento può essere allegato all' *iridio* senza perdere la sua duttilità, e, quando si tratta la lega coll'acido nitrico, l'argento si discioglie, e rimane l' iridio sotto forma polverosa.

È facile combinare l' argento col *bismuto*; la lega è spezzabile, e può essere decomposta colla coppellazione, come la lega di argento e di piombo.

Lo *stagno* forma coll'argento una massa cruda; piccolissima quantità di stagno basta a distruggere la duttilità dell' argento. Peraltro, un miscuglio di una parte di argento e due parti di stagno è un poco duttile. La miglior maniera di separare i due metalli è quella di ridur la lega in limaglia, e distillarla col cloruro mercurico.

L' argento ed il *piombo* si fondono e si uniscono ad una temperatura meno elevata di quella che è necessaria per la fusione dell'argento. La lega è duttile; si decompone per l'azione del calore rovente, come avrò occasione di ripeterlo.

L'argento e lo *zinco* formano una massa metallica cruda ed a grano fino.

Il *nichelio* e l'argento si uniscono facilmente colla fusione; la combinazione è duttile.

L' argento non si allega punto al *cobalto*. Facendo fondere insieme questi due metalli, si trovano separati l'uno dall' altro, dopo il raffreddamento. Peraltro l' argento ritiene un poco di cobalto, che lo rende spezzabile, e il cobalto ritiene un poco di argento, che gli comunica un colore più chiaro.

L' argento e il ferro si allegano facilmente, colla fusione, e non si può separarli l' uno dall' altro colla coppellazione, mediante il piombo. Per separarli bisogna ricorrere agli acidi, oppure alla fusione con borace e nitro; od anche bisogna far fondere la lega col solfuro di piombo, poi sottomettere l'argento piombifero alla coppellazione, come dirò qui appresso.

Il *manganese* e l' argento si combinano colla fusione, e possono venir separati l' uno dall' altro colla coppellazione.

L' argento ed il rame si allegano con molta facilità; la lega che ne risulta costituisce l' argento lavorato ordinario. Si aggiunge il rame all' argento per renderlo più duro e meno soggetto a consumarsi, senza che perciò la sua malleabilità resti sensibilmente diminuita. L' aggiunta di una grande quantità di rame rende l' argento rossastro, e l' argento degli orefici ha comunemente un color meno bianco dell' argento puro.

La quantità d' argento che trovasi in una lega di rame e di argento, costituisce il suo *titolo*: così la moneta d' argento è al titolo di $\frac{95}{100}$, vale a dire essa contiene in cento parti 95 parti di argento. Il titolo dell' argento monetato differisce ordinariamente da

quello dell'argento lavorato, e in ogni paese viene dalla legge regolato. Affine di evitare che gli orefici ingannino il pubblico, introducendo troppo rame nella lega, il governo destina controllore o assaggiatore, nel qual uffizio ogni pezzo d'argenteria viene assaggiato. Quando vi si trova la quantità di argento voluta dalla legge, s'imprime sul pezzo un timbro particolare, questo è allora *argento bollato:* se, al contrario, il pezzo d'argenteria trovasi al di sotto del titolo legale, si rompe e si restituiscono i pezzi all'orefice. Per assaggiare l'argento, se ne raschiano quantità piccolissime nella parte inferiore non pulita del pezzo, si pesano accuratamente e si coppellano col piombo; questo passa col rame sotto forma di scorie, attraverso la coppella, mentre l'argento, riunito in un grano, rimane; lo si pesa. Questa operazione, conosciuta sotto il nome di *coppellazione,* esige molta diligenza. Essa è fondata sul principio che l'ossido piombico forma coll'ossido rameico una massa fusibile, che cola dal metallo, e penetra nei pori della coppella sulla quale si calcina la lega.

La coppella è fatta con ceneri di betula ben liscivate, o con ossi calcinati, oppure con un miscuglio di queste due sostanze. Per prepararla, si prende uno stampo di ottone più profondo che la coppella, non deve essere grosso, lo si riempie di cenere un poco umettata, che vi si calca con un pezzetto di acciajo, la cui superficie inferiore è liscia, e presenta presso a poco la curvatura medesima di un vetro di orologio da tasca. Si profonda l'acciajo mediante alcuni colpi di martello fortissimi: importa metterci tutta la cenere ad un tratto, perchè altramente la coppella dividesi in istrati, quando la si riscalda. La si secca con gran precauzione, e la si fa roventare prima di servirsene. Una parte in peso della coppella assorbe, durante la coppellazione, l'ossido formato da due parti di piombo, proporzione secondo cui si può regolarsi per la scelta della grandezza della coppella. Quando fondonsi insieme piombo e rame soltanto, una parte del rame è ridotta in iscorie da sei parti di piom-

bo; ma quando il rame è allegato all'argento, è d'uopo impiegare una maggior quantità di piombo. La quantità di piombo necessaria per differenti proporzioni di rame e di argento venne determinata; ecco il risultato delle esperienze fatte sotto questo rapporto: 1 parte di rame con 30 parti di argento ne dimanda 128 di piombo; con 15 di argento, 96 di piombo; con 7 di argento, 64 di piombo; con 4 di argento, 56 di piombo; con 3 di argento 40 di piombo; con 1 di argento 30 di piombo; con $\frac{1}{3}$ di argento 20 di piombo; con $\frac{1}{15}$ di argento, 17 di piombo. Comprendesi che il piombo di cui si si serve in questa preparazione deve essere interamente scevro di argento (piombo *povero*); se esso ne contiene, è necessario determinarne la proporzione con molta cura, affine di poternela dedurre. Per determinare anzi tempo ed approssimativamente il titolo dell'argento, si usano gli *aghetti da assaggiare* e la *pietra di paragone*. Gli aghetti consistono in leghe d'argento e di rame in diverse proporzioni bene conosciute. La pietra di paragone è come, dissi all'articolo dell'oro, una specie di *trapp* nero che si è già perfettamente pulito; l'acido nitrico leva i vestigi che i corpi metallici vi lasciano. Si passa su questa pietra l'argento che vuolsi assaggiare, in guisa che resta una piccola orma metallica sulla pietra; accanto di questa orma, se ne fanno delle altre cogli aghetti, il cui titolo pare ravvicinarsi maggiormente a quello dell'argento, e si conchiuse il titolo di quest'ultimo dal titolo dell'aghetto, che pel colore del suo vestigio paragonato al vestigio dell'argento, si ravvicina di più (1).

(1) In luogo di questi aghetti da assaggiare, OErstedt impiega alcune lamine delle stesse leghe; egli cerca stabilire, fra queste lamine e l'argento che vuolsi assaggiare, una corrente elettrica, che egli fa passare attraverso un moltiplicatore elettromagnetico sensibilissimo, osservando se l'aghetto devia verso l'est o verso l'ovest. Si scuopre, in questa maniera, se l'argento sottomesso all'assaggio è più o meno puro della lamina. Si sceglie allora un'altra lamina che molto ri ravvicina all'argento d'assaggio, si osserva quale azione essa produca, e si perviene così in pochi istanti a trovar quella che più si ravvicina all'argento che si assaggia. Si può anche, servendosi succes-

L'argento viene in seguito ridotto in un foglio sottile, martellandolo con un martello polito sopra un'incudine liscia, e tagliasi questo foglio in piccoli pezzi quadrati. Si pesano esattamente, e s'inviluppano in un poco di piombo sottile appiattito dal martello, il cui peso è già noto, affine di poterlo dedurre da quello del piombo, con cui l'argento deve essere coppellato. Si procede alla operazione in fornelli particolari, la cui mufola somiglia per la forma ad un forno da pane. Si fa fuoco tutto intorno di questa mufola, nella quale si mettono le coppelle. Tosto che la metà del fondo della mufola è al rovente bianco, essa è calda abbastanza per la coppellazione. Vi si mette la coppella vuota, e la si spinge maggiormente verso il fondo della mufola, fino a che essa cominci ad arroventarsi. Vi si mette allora il piombo pesato, e perchè si ossidi rapidamente si pone un carbone ardente all'apertura della mufola. Quando la superficie del piombo entrò in movimento, vi si mette l'argento inviluppato nel piombo, e lo si appoggia anzi tempo sull'orlo interno della coppella, procurando che la superficie liscia di questa non sia danneggiata dallo strofinamento. Si diminuisce allora il calore, più non rimettendo carbone all'apertura della mufola, affine che il movimento del piombo sia uniforme su tutti i punti; a quest'epoca, un leggero fumo si alza dal piombo verso la volta della mufola. Si tiene il piombo in un movimento uniforme, il quale esser non deve maggiore di quello onde abbiamo parlato; d'altro lato, è mestiero guardare che la temperatura non si abbassi per guisa che il piombo vetrificato cessi di scolare. La massa metallica diviene di meno in meno fusibile, a misura che la quantità di piombo bruciato si aumenta. Quando il bottone comincia a ritondarsi, e la sua superficie offre i colori dell'iride, si rimette un carbone all'apertura della mufola, fino che l'argento abbia prodotto la folgorazione; vale a dire fino che tutto il piombo essendo bruciato, la superficie dell'argen-

sivamente di acidi, di alcali caustici o di sali, come conduttori liquidi, scuoprire se l'argento è allegato con altri metalli che il rame.

to rimanga specchiante. Dopo la folgorazione ritiensi ancora l'argento alcuni minuti nella mufola, affine che tutto il piombo vetrificato sia assorbito dalla coppella; poi lo si raffredda poco a poco avanzando la coppella gradatamente verso l'apertura della mufola. Tosto che si è solidificato l'argento, lo si stacca, caldo come è ancora, dal vetro di piombo che trovasi in fondo della coppella. Più il bottone è grosso, più di precauzione bisogna per raffreddarlo, affine ch' esso non produca il fenomeno di *far roccia,* indicato al principio di questo articolo, il che potrebbe cagionare la perdita di una piccola parte di argento. Si spazzola il bottone metallico raffreddato, per isbarazzarlo dall'ossido piombico aderente, e lo si pesa. La perdita ch'esso ha provato colla coppellazione indica quanto l' argento conteneva di rame o di altri metalli combustibili. Gli orefici usano questo metodo in grande, per purificare dell' argento che contenga molto rame, e si servono allora di un testo simile a quello che si usa nelle officine, quando rifondesi l' argento per la ultima volta.

Esistono ancora altri metodi per purificare l' argento.

1.° La *liquazione.* Questo metodo viene impiegato in grande; consiste a fondere il rame argentifero con due parti e mezzo di piombo, e colare la massa fusa in focaccie grosse e rotonde. S' introducono queste focaccie in un fornello particolare, in cui il calore basti per fondere la lega d'argento e di piombo, ma non per fondere il rame. Il piombo e l' argento scolano allora, ed il rame contenente un poco di piombo rimane senza essere fuso. Si purifica in seguito l' argento mediante la coppellazione.

2.° Disciogliesi la lega nell' acido nitrico o meglio anche nell'acido solforico concentrato, allungato d'un terzo di acqua, e bollente; l'argento si precipita dalla dissoluzione mediante il rame. Presentasi allora sotto forma di pagliette metalliche grigie, che si lavano bene, e si fondono in un crogiuolo, dopo averle triturate con un miscuglio di nitro e di borace. Il nitro brucia il rame, precipitatosi coll' argento durante la precipitazione, ed il regolo rimane pu-

ro. Questo metodo ha sugli altri un vantaggio: la dissoluzione del solfato rameico, evaporata fino al punto di cristallizzare, fornisce una quantità di vetriolo di rame che compensa le spese della operazione.

3.° Disciogliesi la lega nell'acido nitrico, e si precipita la dissoluzione col sale marino; questo metodo già venne indicato.

4.° Disciogliesi la lega nell'acido nitrico e si precipita l'ossido rameico con un carbonato alcalino; ma è difficile giungere esattamente al punto in cui la dissoluzione non contenga più rame, senza che il precipitato contenga dell'argento. Infatto, tutti e due si precipitano insieme; perchè, quando furono alcun tempo in digestione nel liquore, il carbonato argentico precipita l'ossido rameico disciolto.

Per rendere la superficie degli arnesi d'argento più bianca ch'essa non è, pel rame ch'essa contiene, si ricorre ad una operazione particolare; questa consiste a farli bollire con una dissoluzione di tartaro e di sal marino, che discioglie il rame alla superficie dell'arnese, e lascia l'argento puro. In piccolo, ottiensi lo stesso risultamento dal lavacro coll'ammoniaca caustica.

Gli usi dell'argento metallico sono conosciuti; il suo nitrato impiegasi in medicina.

8.° *Del mercurio.*

Il mercurio fu conosciuto da tutta l'antichità. Incontrasi rarissimo nelle miniere. Ne esistono miniere ad Almaden in Ispagna, nel ducato dei Due-Ponti, ad Idria nell'Illiria, nell'Istria, ed in diversi luoghi delle Indie orientali ed occidentali. Incontrasi allo stato nativo in globuli più o meno voluminosi, disseminati nell'argilla indurita o nello spato calcareo, ma più spesso in combinazione collo zolfo, e formante il cinabro, talvolta pure allo stato di cloruro.

Esistono differenti metodi per estrarre il mercurio dal cinabro. Nel ducato de' Due-Ponti questa operazione fu perfezionata più

che in nessun altro luogo. Si sceglie il minerale, e soltanto si ritiene quello che contiene mercurio. Lo si riduce in polvere; questa si mesce con calce viva, e s' introduce il miscuglio in istorte di ferro guernite di recipienti di vetro. Quando non passa più acqua, si otturano le giunture dell' apparecchio con l' argilla, ed aumentasi il fuoco per guisa di far distillare il mercurio. Questa operazione è fondata sulla proprietà che possede la calce, di togliere lo zolfo al mercurio. Un quintale di minerale fornisce sei a 10 oncie di mercurio. In Ispagna, si arroste il minerale in fornelli particolari: lo zolfo brucia, ed il mercurio riducesi in vapori, che sono ricevuti in alludelli, disposti per guisa che i vapori vi si possono condensare. Con questo metodo si economizza il combustibile, ma si perde molto mercurio.

In diversi paesi introducesi il mercurio in grandi bottiglie di ferro battuto, che sono chiuse da un turacciolo a vite, e così lo si mette in commercio. Ma il mercurio che proviene di Spagna è rinchiuso in pelli di becco, a due o tre doppi.

Il mercurio ottenuto in questa maniera è purissimo. Quando contiene metalli stranieri è d' uopo sottometterlo alla distillazione. Conviene procedervi, a piccole porzioni, in istorte di vetro, nelle quali si è già messa dinanzi una quantità di limaglia di ferro, uguale al terzo od al quarto del peso del mercurio. Si adatta alla storta un recipiente mezzo pieno di acqua, nel quale il collo della storta si avanza alquanto per giungere fino al disopra dell' acqua; se è troppo corto si può allungarlo con un cornetto di carta. Con questo s' impedisce che il mercurio caldo cada immediatamente sul vetro, ciocchè potrebbe farlo spezzare. Però non è possibile ottenere con questo mezzo il mercurio perfettamente puro, sì perchè durante la ebollizione il metallo slancia sovente delle gocce di liquido che cadono nel recipiente, sì perchè alcune leghe, per esempio quelle di bismuto e di zinco, distillano in parte col mercurio. Per ottenere il mercurio allo stato di purezza perfetta, è

necessario stillare il cinabro puro còn un peso uguale al proprio di calce o di limaglia di ferro, oppure mescere il cinabro con sei volte il suo peso di minio, e stillare il miscuglio, caso che resti del solfuro di piombo e del solfato piombico nella storta. Allora il mercurio si volatilizza al momento del suo sviluppo senza che vengano slanciate goccie di mercurio nel recipiente.

Si può del pari purificare il mercurio, facendolo digerire con piccola quantità di acido nitrico, o con una dissoluzione di cloruro mercurico, ciocchè lo spoglia dai metalli stranieri più ossidabili di esso.

Il mercurio è liquido alla temperatura ordinaria dell' aria: la sua superficie è pulita e rassembra all'argento; cola in globuli rotondi, che, quando il mercurio contiene un metallo straniero, si allungano in punta per di dietro. Esso è solidificato ad un freddo di 40 gradi; in questo stato è malleabile, molle, e dà un suono sordo, simile a quello del piombo. Congelandosi, cristallizza in ottaedri regolari. Quando fu raffreddato fino al punto di congelazione, e comincia a solidificarsi, restringesi tutto ad un tratto, ciocchè produsse un errore nella valutazione della temperatura alla quale il mercurio passa allo stato solido. Il peso specifico del mercurio liquido, secondo Cavendish e Brisson, è 13, 568; o, secondo Biddle, 13, 613. Kupffer indica che a + 4 gradi, la sua densità è uguale a 13, 5886; a + 17 gradi, è 13, 5569, ed a 26 gradi, 13, 555. Il peso specifico del mercurio congelato è, secondo Schulze, 14, 391. Il mercurio è buon conduttore del calorico, ma ha pochissima capacità pel calore. Il calorico lo dilata uniformemente a tutte le temperature, fino quasi al punto della ebollizione, e questo punto corrisponde, secondo Heinrich, a + 556 $\frac{1}{4}$ gradi; secondo Dulong e Petit, a + 360 gradi. Secondo Dumas, la densità del vapore del mercurio è di 6, 976. Malgrado la elevazione del suo punto di ebollizione, il mercurio spande dei vapori a temperature molto più basse. Faraday dimostrò che, quando introducesi

una goccia di mercurio in un fiasco, la cui temperatura è di + 20 a + 25, e che si attacchi un foglio d' oro al turacciolo, questo foglio è convertito in amalgama dopo alcuni giorni; ma, a 0 gradi, ciò non avviene che quando il foglio d' oro è sospeso vicinissimo al mercurio. Stromeyer fece vedere che, da + 60 a + 80 gradi, il mercurio si volatilizza in quantità considerabili coi vapori di acqua.

Ossidi di mercurio. Il mercurio ha poca affinità per l' ossigeno. Conservasi all' aria senza alterazione e nell' acqua; l' acido idroclorico concentrato non l' intacca minimamente; ma è disciolto dall' acido nitrico con isviluppo di gas ossido nitrico. Ad una temperatura elevata, che però non deve eccedere il suo punto di ebollizione, lentamente si ossida; ma ad una temperatura più alta ancora, l'ossido si ripristina. Scaricando una forte pila elettrica, attraverso un piccolissimo globulo di mercurio, questo viene lanciato da tutte le parti, si ossida e forma delle scintille rosse. Noi non conosciamo in esso che due ossidi, i quali sono tutti e due basi salificabili.

1.º *Ossido mercurioso.* Lo si ottiene facendo digerire il cloruro mercurioso ben polverizzato con una dissoluzione di potassa caustica, o decomponendo il nitrato mercurioso colla potassa o l'ammoniaca caustica, avendo però la precauzione, in quest' ultimo caso, di non precipitare che metà dell'ossido. Quando si prepara l'ossido mercurioso mediante il cloruro e la potassa, è necessario, secondo Donovan, ridurre il cloruro in polvere finissima, e mettere ad un tratto un grande eccesso di potassa. Se si opera altramente, l' ossido mercurioso sviluppato contiene un miscuglio d'ossido mercurico e di mercurio; e quando lo si mette a contatto coll' acido idroclorico questo discioglie l'ossido mercurico, mentre nulla esso toglie all' ossido mercurioso ben preparato. Parlando del nitrato mercurioso, io farò conoscere un altro metodo di preparazione. L' ossido mercurioso è una polvere nera, il cui peso specifico è

10, 69, secondoHerapath, e che si trasforma in ossido mercurico ed in mercurio, quando lo si espone alla luce del giorno o al calore dell'acqua bollente; quindi risulta, che preparandolo mediante la potassa caustica non si può riscaldare il miscuglio. Riscaldando dolcemente l'ossido mercurioso secco, si volatilizza del mercurio e rimane dell'ossido mercurico giallo. Gli antichi manuali assicurano che si può trasformare il mercurio in ossido mercurioso coll'agitazione, e che Boerhaave l'ottenne fissando alla ruota di un molino un fiasco riempiuto al quarto di questo metallo. Molti altri chimici ottennero quest'ossido collo stesso mezzo. Io non niegherò la esattezza del fatto; ma non è meno vero che con mercurio perfettamente puro, la esperienza solo riesce quando una sostanza straniera qualunque s'interpone fra le molecole del mercurio agitato, e le impedisce di riunirsi. La polvere che allora ottiensi, non è ossido mercurioso, ma metallo estremamente diviso, e si può procurarsi la stessa polvere triturando il mercurio con grascia, sabbia, vetro polverizzato, terebentina, sciliva, ecc. Qualunque rassomiglianza possa avere questa polvere coll'ossido mercurioso, si amalgama però all'istante stesso coll'ottone, con l'oro, coll'argento, ecc., sui quali si strofini. Se si discioglie il piombo nel mercurio, e si agiti il miscuglio, la più parte di quest'ultimo si trasforma, in poco tempo, in una polvere nera voluminosa: se si mette questa polvere in un mortajo, e la si comprima col pistello, migliaja di globuli zampilleranno tosto che la pellicola del sottossido di piombo, che gli separava gli uni dagli altri, sarà stata tolta coll'attrito. Sembra dunque certo che tutte le preparazioni farmaceutiche che ottengonsi macinando il mercurio con differenti corpi viscosi, come la grascia, l'acqua di gomma, ecc., rinchiudano il mercurio metallico in uno stato di gran divisione. Non si è esaminato quale azione esercitino l'acqua, gli alcali, le terre, ecc. sull'ossido mercurioso. Si sa da gran tempo, che l'acqua fattasi bollire col mercurio, possede proprietà vermifughe; e,

malgrado le esperienze che si assicurano essere state fatte intorno a questo soggetto, non si potè scuoprir nel liquore la benchè minima traccia di mercurio che avrebbe dovuto trovarsi allo stato ossidato. L' ossido mercurioso, precipitato dal nitrato mercurioso mediante la potassa caustica, viene impiegato in medicina, e chiamasi d' ordinario *mercurio solubile* di *Hahnemann*. Secondo Sefström, l' ossido mercurioso contiene, in cento parti, da 3, 95, a 4 parti di ossigeno, ed è composto di 99, 20 parti di metallo, e 3, 80 di ossigeno.

2.° *Ossido mercurico.* Lo si ottiene, sì sottomettendo il mercurio ad una ebollizione prolungata, che decomponendo il nitrato mercurico ad alta temperatura. Col primo di questi metodi si ha la certezza di ottenerlo puro. Ecco come procedesi: si versa del mercurio in un matraccio a lungo collo, e si assottiglia il collo del matraccio in tubo capillare. Mettesi il matraccio in un bagno di sabbia, e lo si tiene alcuni mesi ad una temperatura abbastanza elevata, perchè il mercurio non cessi di bollir lentamente. La lunghezza del collo e la piccolezza dell'apertura si oppongono alla evaporazione del metallo: mentre l'orificio capillare permette all'aria di rinnovarsi, a misura che l' ossigeno viene assorbito dal metallo bollente. Il mercurio trasformasi poco a poco in una polvere di un rosso di rubino intenso, e spesso anche si formano cristalli di ossido.

Per preparare l' ossido mercurico mediante il nitrato, si fa riscaldar lentamente questo sale in un crogiuolo, fino a che tutto l'acido nitrico sia scacciato, e la massa, calcinata quasi al rovente, non isvolga più vapori di ossido nitrico.

L'ossido mercurico viene fabbricato in grande in Olanda, e si presenta in commercio sotto forma d' una polvere rossa, brillante, cristallizzata in pagliette, e il cui peso specifico è di 11,074. L' ossido, preparato nelle farmacie, trovasi spesso allo stato d' una polvere gialla rossastra: ci si mette grande importanza ch' esso sia cristallizzato. Per ottenere tale oggetto, conviene introdurre il nitrato cristallizzato e

secco in un crogiuolo, posto fra carboni ardenti, in guisa che la debole corrente d' aria che si stabilisce, non produca che un fuoco poco intenso durante la combustione dei carboni. Più la calcinazione è lenta, migliore è l' aspetto del prodotto, ed è necessario che alla superficie del crogiuolo la temperatura non s' innalzi di molto, perchè l' ossido si ripristini. Importa inoltre, onde tale operazione riesca bene, che l' acido nitrico nel quale si è disciolto il mercurio, fosse esente di cloro, e siasi proceduto alla calcinazione in un crogiuolo di platino coperto; ciocchè permette di scegliere meglio la temperatura conveniente, e penetrarne la massa. L' aspetto rosso e cristallino dell'ossido non è peraltro una prova di sua purezza, perciocchè può offrire la più bella cristallizzazione, e contenere ancora un po' d' acido nitrico. D' altro lato, la tinta gialla dell' ossido che ottiensi, operando come d' ordinario, non dimostra ch'esso sia impuro, perciocchè l'ossido mercurico acquista sempre questo colore mediante la triturazione.

Ad una temperatura più elevata esso è nero; ma durante il raffreddamento arrossa di più in più, e, ad una certa temperatura, ha un color rosso estremamente bello.

Il metodo seguente, per preparare quest' ossido, venne indicato come il più economico. Disciolgonsi, mediante l' ebollizione, quattro parti di mercurio nella quantità necessaria di acido nitrico, si evapora la dissoluzione a secchezza, si macera il sale con tre parti e mezzo di mercurio, poi si riscalda il miscuglio in una storta, finchè non si svolga più odore di ossido nitrico. Il mercurio aggiunto al nitrato, si ossida allora a spese dell' acido nitrico del sale.

Si usa l'ossido mercurico in medicina sotto il nome di *precipitato rosso*, e siccome i medici trovarono che l'ossido preparato, facendone bollire il metallo, era proprio soltanto all'interno, si attribuisce la preferenza ch'essi gli accordano, a ciò che l'ossido ottenuto colla calcinazione del nitrato, ritiene una piccola quantità di acido nitrico. Si può peraltro levare questo residuo d'acido, polverizzando bene l' ossido, e facendolo digerire con una dissoluzione allungata di potassa caustica;

dopo ciò lo si lava e si secca. Del resto non contiene acido nitrico che quando non venne preparato con diligenza.

Mescendo una dissoluzione di cloruro mercurico colla lisciva di potassa caustica messa in eccesso, precipitasi una polvere pesante di un giallo cedro, che è un ossido mercurico molto diviso. Per prepararlo è necessario impiegare un eccesso di alcali; altrimenti ottiensi un sottosale, il cui colore è di un bruno intenso o nero. Sottomettendolo a dolce calore, perde un poco di umidità, ma senza cangiare di aspetto.

Quando si calcina l'ossido mercurico fino al rovente, viene decomposto e produce del gas ossigeno e del mercurio metallico. Quest' ultimo passa allo stato di gas, perciocchè la ripristinazione si opera ad una temperatura ch' eccede il punto di ebollizione del mercurio. Quindi si potrebbe procurarsi del mercurio puro stillando l' ossido mercurico in una storta di vetro: il mercurio solo si ripristina, mentre gli altri metalli rimangono allo stato di ossido nella storta. Ma, ottenuto con questo metodo, il mercurio pare ritenere nell' interno della sua massa una parte dell' ossigeno che si è svolto durante la decomposizione. Cuopresi sempre d' una pellicola, e per tale ragione non può venire impiegato alla costruzione dei barometri e dei termometri, nei quali in poco tempo si offusca. Però esso perde questa sua proprietà bollendo con un poco di acido idroclorico. L' ossido mercurico porfidato che si esponga sotto l' acqua all' influenza della luce solare, acquista alla sua superficie un color nero, e, secondo Donovan, svolgesi del gas ossigeno sotto forma di piccolissime bolle. Dietro l' esperienze dello stesso chimico, l' ossido mercurico è leggermente solubile nell' acqua, di guisa che, quando si fa bollire quest' ossido con acqua stillata, e si aggiunga al liquore una sola goccia di ammoniaca caustica in dissoluzione allungata, producesi un leggero torbido, proveniente da una combinazione insolubile d' ossido e di alcali.

Si conosce ancora pochissimo l'azione che gli alcali e le terre esercitano sull' ossido mercurico. Secondo Bucholz, esso viene disciolto

dall'acqna di barite bollente. Non è solubile minimamente nell'ammoniaca. Quando lo si mette a digerire, allo stato di polvere fina, con ammoniaca, convertesi in una massa salina bianca, che svolge dell'ammoniaca e lascia dell'ossido rosso allorchè la si scalda.

Secondo Sefström, cento parti di mercurio sono combinate, nell'ossido mercurico, con 7,9 di ossigeno; esso è dunque composto di 7,32 parti di ossigeno, e 92,68 di metallo, e rinchiude a peso uguale di mercurio due volte altrettanto ossigeno che l'ossido mercurioso. Se si calcola la composizione degli ossidi di mercurio, secondo il peso specifico del gas mercuriale trovato da Dumas, l'ossido mercurico si trova contener due volumi, l'ossido mercurioso quattro volumi di mercurio gasoso, sopra un volume di gas ossigeno.

L'ossido mercurico che trovasi nelle officine è spesso espressamente mescolato con minio o con mattone in polvere. Si scuopre questa falsificazione riscaldando l'ossido al cannello, perciocchè il piombo e il mattone rimangono sul carbone. Ciò si comprende anche quando si macina l'ossido con l'unguento basilico, per uso esterno; dopo 24 ore il miscuglio diviene di un grigio azzurrastro, quando l'ossido era puro, mentre quando era falsificato rimane rosso. Questo cangiamento proviene dalla ripristinazione dell'ossido. Si può pure scuoprir la esistenza del minio versando acido nitrico nell'ossido; perciocchè formasi del surossido piombico pulce, che produce nell'ossido mercurico una tinta più carica.

Solfuro di mercurio. Il mercurio e lo zolfo si uniscono facilmente, e formano, combinandosi, una massa conosciuta sotto il nome di *cinabro,* ch'è diversamente colorita secondo il suo stato di aggregazione. Si prepara il cinabro facendo fondere una parte di zolfo, e aggiungendovi poco a poco sei a sette parti di mercurio, colla precauzione di mescere costantemente il miscuglio. I due corpi combinansi con isviluppo di calore e la massa s'infiamma; bisogna allora cuoprirla per preservarla dal contatto dell'aria. Si ottiene così una massa nera, non metallica, che si priva del solfo eccedente riducendola in polvere fina, e riscal-

dandola in una tazza da the, sul bagno di sabbia in guisa di volatilizzare lo zolfo non combinato col mercurio. La polvere nera che rimane s'introduce in un piccolo matraccio di vetro, il cui collo è imperfettamente otturato. Ponesi il matraccio in un crogiuolo contenente della sabbia, e sublimasi il solfuro al calore rovente. Ottiensi così una massa brillante di un rosso carico a spezzatura cristallina, che diviene di un rosso vivo colla triturazione. Specialmente in Olanda si prepara questo prodotto in grande. Più la quantità di cinabro che si prepara a un tratto è maggiore, più bello è il colore. Importa oltre a ciò che il mercurio e lo zolfo di cui si si serve sian puri, ed è necessario si scacci lo zolfo non combinato, che si mescerebbe, durante la sublimazione, col cinabro, e altererebbe la sua tinta. Ho detto che questa combinazione s' incontra in natura; talvolta la si trovò di una bellezza estraordinaria. Ad Almaden, in Ispagna, raccogliesi a parte il cinabro cristallizzato e puro, per venderlo ai pittori ed ai fabbricatori di cera da suggellare.

Il precipitato che ottiensi decomponendo una dissoluzione di cloruro mercurico con una corrente di gas solfido idrico, deve avere la stessa composizione che il cinabro. Questo precipitato è nero, voluminoso, polveroso, e non rassomiglia per nulla al cinabro nell' esterno. Ma, sottomettendolo alla sublimazione, fornisce del cinabro, assolutamente come la massa nera che ottiensi dalla fusione dello zolfo col mercurio; e decomponendolo col minio Sefström vi trovò la stessa quantità di zolfo e di mercurio che nel cinabro, senza tracce sensibili di gas idrogeno. Si vede adunque che in questo caso il colore dipende unicamente dallo stato di aggregazione delle molecole; e sebbene possa parere che la sublimazione sia una condizione necessaria alla produzione del color rosso, esistono tuttavia varii metodi onde ottenerlo per via umida. Il più sicuro, secondo Kirchhof, è il seguente. Si mescono 300 parti di mercurio in un mortajo di porcellana con 68 parti di zolfo, umettato con un poco di potassa caustica, e si macina il miscuglio fino che il metallo sia solforato. In seguito si aggiungono 160 parti di idrato potassico, disciolto in altrettanta acqua, e si riscalda la massa

due ore alla fiamma di una lampada, rimescendola incessantemente, e rinnovando l'acqua a misura ch' essa si evapora. Passato questo tempo non si aggiunge più acqua e si lascia la massa concentrarsi, sempre continuando a rimescere. Poco a poco essa arrossa, acquista una consistenza gelatinosa, e rapidamente un bellissimo color rosso. Ritraesi allora il vase dal fuoco ; perciocchè, prolungando l' azione del calore, il prodotto ripiglierebbe una tinta di un bruno lordo.

Brunner indica un metodo un po'differente. Secondo lui, si prendono per esempio 300 grammi di mercurio puro, 114 grammi di solfo, 75 grammi di idrato potassico, e 450 di acqua. Cominciasi a macinare insieme il mercurio ed il solfo, ciocchè dimanda molto tempo e diligenza. Per la quantità de'materiali sopraindicati, occorrono tre ore di triturazione; quantità più grandi esigono un tempo maggiore. Si ottiene così una massa nera, sulla quale si versa poco a poco la lisciva caustica, continuando sempre a triturarla. Riscaldasi in seguito il miscuglio in un vase di terra o di porcellana; quando si opera in grande si può servirsi di un vase di ghisa. Si agita il miscuglio con un pistello largo, in principio senza interruzione, poi tratto tratto. S'innalza la temperatura fino a + 45 gradi, e vi si mantiene il miscuglio, senza passare oltre i + 50 gradi. L'acqua che si evapora dev'essere sostituita di tempo in tempo. Dopo circa ott'ore, la massa comincia a colorirsi in rosso bruno; allora bisogna avere gran diligenza per evitare che la temperatura ecceda + 45 gradi. Se la massa diviene gelatinosa vi si aggiunge più acqua, affine che il solfuro resti sempre polveroso. Il suo colore arrossa allora di più in più, ed aumenta d' intensità con rapidità sorprendente. Quand' esso toccò il più alto grado, si può ritrarre la massa dal fuoco; però conviene farla digerire ancora alcune ore ad un calor moderato. Si vede da questo che la operazione dimanda in tutto 10 a 12 ore, e anche più, quando si fa più in grande. Si lava il cinabro per sospensione e decantazione, onde separarlo dal mercurio metallico. Il liquore che si decantò dal cinabro ritiene in dissoluzione del mercurio. Evapo-

rato in una storta, fornisce dapprincipio dei cristalli di iposolfito potassico; decantandolo e concentrandolo di nuovo, rappigliasi in un ammasso di piccoli cristalli senza colore, composti, secondo Brunner, di solfuri potassico e mercurico in proporzione tale, che la quantità di solfo è la stessa nei due solfuri. Questo solfosale contiene una quantità d'acqua di cristallizzazione, la quale ha cinque volte di ossigeno più che non ne abbisognerebbe per trasformare il potassio in potassa. In altri termini, è composto di 54,28 parti di cinabro, 25,33 di solfuro potassico, e 20,39 di acqua. L'acqua lo decompone e lascia del solfuro nero non disciolto.

Si pensò che il cinabro, passando al rovente, perdesse una piccola quantità d'idrogeno, e Payssè pretende che il cinabro che non è intieramente rosso lo divenga, quando dopo averlo ridotto in polvere fina vi si versi sopra dell'acqua, e lo si lasci quattro settimane, in un luogo umido, avendo cura di rimescer sovente. D'altro lato, Berthollet trovò che il precipitato nero, ottenuto col gas solfido idrico, acquista, dopo qualche tempo, una tinta rossa, quando lo si lascia in contatto col liquore.

Il cinabro è decomposto colla calcinazione all'aria libera, e fornisce mercurio metallico e gas acido solforoso. Calcinato cogli alcali caustici fissi, colle terre alcaline, e colla più parte dei metalli o degli ossidi metallici, esso n'è decomposto, e in tutti questi casi stilla del mercurio. Non viene intaccato nè dagli acidi solforico, nitrico, idroclorico, nè dalle dissoluzioni degli alcali caustici; ma l'acqua regia lo scioglie, e si unisce al cloro con isviluppo di luce, e formazione di cloruro mercurico e cloruro di zolfo.

Il cinabro è una solfobase che forma, coi solfidi volatili, dei solfosali volatili. Combinasi, per via umida, col nitrato, col cloruro, col bromuro, coll' ioduro, e col fluoruro mercurici, come si vedrà all'articolo di questi sali.

S'impiega generalmente in pittura come un bel color rosso; quello che ci viene dalla China si distingue per la bellezza ed in-

tensità della sua tinta. Il suo colore è tanto più bello quanto è più diviso.

Secondo le esperienze di Sefström, il cinabro è composto di 13,71 parti di zolfo, e 86,29 di mercurio, o 100 parti di quest' ultimo vi son combinate con 15,9 del primo.

Il cinabro viene talvolta falsificato col minio, ma questa frode è facile a scuoprirsi sì col cannello, sì mediante l' acido nitrico, come si fa per l' ossido mercurico. In medicina, lo si usa in fumigazioni nelle malattie sifilitiche, e per colorire diversi medicamenti.

Dietro l' esperienze di Sefström, il mercurio combinasi ancora in un'altra proporzione col solfo. Ottiensi questo composto, quando si mesce un sale mercurioso con acqua, e vi si fa passare una corrente di gas solfido idrico a traverso il liquore, o quando si decompone questo sale con un solfoidrato. L' ossido mercurioso viene ripristinato dall' idrogeno, mentre il solfo combinasi col mercurio e forma con esso una massa nera polverosa, che partecipa coll' ossido mercurioso la proprietà di essere decomposto, mediante un dolce calore, e di trasformarsi in globuli di mercurio, ed in solfuro mercurico. Ad una temperatura più elevata, il mercurio distilla dopochè il cinabro si sublima. In questo solfuro, ch' è una solfobase energica, il mercurio è combinato con metà meno di solfo che nel solfuro mercurico.

Fosfuro di mercurio. Il mercurio combinasi col fosforo; ma la combinazione non può essere operata direttamente. Pelletier ottenne questo composto, facendo digerire due parti di ossido mercurico con una parte e mezzo di fosforo e di acqua, e rimescendo spesso il miscuglio. Formasi del fosfato mercurico e del fosfuro di mercurio. Questo ultimo si precipita sotto forma di una massa nera, tenace, che può essere tagliata col coltello, ed entra in fusione ad un calore dolcissimo. All'aria libera, il fosforo si ossida; quando si sottomette il fosfuro alla distillazione passa da prima fosforo, poi mercurio.

Decomponendo il cloruro mercurioso coi vapori di fosforo, ot-

tiensi del cloruro fosforoso, del mercurio metallico, inoltre, un composto rosso intenso, che sopporta senza alterazione la temperatura alla quale il mercurio si volatilizza, e che pare essere un fosfuro di mercurio saturato. Si può conservarlo senza che si alteri.

Amalgami. Le combinazioni del mercurio cogli altri metalli, sono osservabili sotto più d'un rapporto. Si dà loro il nome di *amalgami*, e siccome possono venire ottenute sotto forma liquida, alla temperatura ordinaria dell'aria, risulta da questo stato di aggregazione un metodo per apprendere in quale stato si trovino le combinazioni degli altri metalli fra loro. Esaminando più attentamente la dissoluzione di un metallo nel mercurio, troviamo che una combinazione definita del mercurio col metallo aggiunto, si trova disciolta nel resto del mercurio, d'onde deponesi spesso sotto forma cristallina, e dal quale si può quasi interamente separare con mezzi meccanici. Così, quando prendesi una combinazione di un metallo con altrettanto mercurio che ne abbisogna perchè l'amalgama sia liquido, e la si versi sovra una pelle di camoscio, che questa si annodi intorno il mercurio, e si prema fortemente il miscuglio, il mercurio passa attraverso i pori della pelle, e lascia la combinazione, la quale non ritiene allor più che una porzione di mercurio libero semplicemente mescolato con essa. Di vero, il mercurio che passò attraverso la pelle, non è puro perfettamente, e contiene pochissimo metallo straniero. Avviene lo stesso tutte le volte che si fan fondere ad alte temperature dei metalli gli uni cogli altri o con dei solfuri: spesso l'unione può accadere in tutte le proporzioni; ma, quando è possibile trattare il composto come l'amalgama o in una maniera analoga, si perviene a separare la vera combinazione del metallo libero che le serviva di dissolvente. La liquazione ne offre la prova. In questa operazione si priva un metallo della maggior parte delle sostanze straniere mescolate con esso, tenendolo lungo tempo ad una temperatura vicina di quella a cui esso si solidifica, e decantandolo in seguito: trovasi allora al fondo del vase una com-

binazione cristallizzata dei metalli ch' esso teneva in dissoluzione. Noi possiamo dunque stabilire, che i metalli non si combinano fra loro che in proporzioni definite : ma che queste combinazioni si disciolgono nei metalli fusi all' incirca come i sali nell' acqua.

Il mercurio facilmente si unisce ai radicali degli alcali e delle terre alcaline; ma non pare combinarsi, nè coi radicali delle terre propriamente dette, nè coi metalli i cui ossidi si avvicinano alle terre per le loro proprietà chimiche.

A volume eguale il mercurio si unisce al *potassio* con isviluppo di luce; l'amalgama è solido, duro, frangibile e non malleabile; all'aria si decompone lentamente. Quando contiene una maggior proporzione di mercurio dà cristalli di una combinazione in proporzioni definite. (Si può confrontare a questo proposito quanto ho detto all' articolo del potassio).

Il sodio e il mercurio si combinano con tale violenza che la massa diviene rossa; l' amalgama rimane liquido dopo il raffreddamento. Quando si decompone la soda caustica colla pila elettrica, servendosi del mercurio come conduttore negativo, si vede formarsi nel mercurio una vegetazione metallica, ch' è un amalgama cristallizzato.

Ho parlato a suo luogo della combinazione del mercurio coll' *ammonio*, col *calcio*, ecc.

Il *selenio* si unisce al mercurio in più proporzioni. L' amalgama al minimum di selenio si presenta sotto forma di una massa solida di un bianco di stagno; quando riscaldasi, si sublima in fogli brillanti, senza entrare in fusione. Se si aggiunge più di selenio, l' eccesso di questo metallo si volatilizza in principio, poi si sublima una massa grigia cristallina, che pare essere un seleniuro di mercurio al maximum, ed in fine del seleniuro di mercurio al minimum. Il seleniuro di mercurio viene disciolto a freddo dall'acqua regia, e convertito in selenito mercurico. L' acido nitrico lo scioglie difficilmente, e soltanto mediante il calore, trasformandolo in selenito mercurioso.

Secondo Bergmann, formasi un amalgama di *arsenico*, che è gri-

gio, quando si mette a digerire, in un vase chiuso, una parte di arsenico con cinque parti di mercurio, e si agiti sovente il miscuglio.

Il mercurio si combina lentissimamente coll' *antimonio*; l' amalgama è granelloso, di un bianco di stagno.

Lo stesso è del *telluro*.

La combinazione dell' *argento* col mercurio ha molta tendenza a cristallizzare. La s' incontra nel regno minerale, ora allo stato liquido, mescolata con cristalli, ora cristallizzata in ottaedri regolari ad angoli troncati, od in dodecaedri romboidi. Si ottiene la stessa combinazione cristallizzata, mescendo tre parti di una soluzione saturata d' argento nell'acido nitrico, con due parti di una soluzione ugualmente saturata di mercurio nello stesso acido, e ponendo, in fondo al vase contenente il miscuglio, un amalgama di 7 parti di mercurio ed una parte di argento in fogli. Dopo 24 a 48 ore, trovasi, nel liquido, una moltitudine di cristalli di splendore metallico, che estendonsi, sotto forma di ramificazione, dal fondo fino alla superficie del liquido, offrendo così una forma di vegetazione chiamata altre volte *albero di Diana*. La formazione di questi cristalli è prodotta dalla precipitazione dell'argento operata dal mercurio; essa non avviene se non quando v' abbia più mercurio che non ne abbisogni alla precipitazione completa dell' argento, senza di che ve n'ha sempre quanto basta, acciocchè la vegetazione metallica ne sia disciolta. L' amalgama cristallizzato è composto di 65 parti di mercurio e 35 d' argento, ed il mercurio che contiene, assorbe due volte altrettanto ossigeno, per trasformarsi in ossido mercurico, che l' argento ne assorbe per passare allo stato di ossido argentico. Si prepara l' amalgama d' argento, per via secca, riscaldando il mercurio coll' argento in fogli, oppure coll' argento allo stato di polvere calcinata, come ottiensi precipitando l'argento col rame. Quest'amalgama serve ad argentare, come quello di oro a dorare.

Gli usi del mercurio nelle arti sono molti: lo si adopera a stagnare gli specchi, a dorare, ad estrarre l' oro e l' argento da differenti minerali, ecc.; esso inoltre è un medicamento di grande importanza. Il clo-

ruro mercurioso agisce come lassativo, preso in gran dose. Le preparazioni mercuriali, prese in piccole dosi e per lungo tempo, cagionano una febbre particolare, fanno smovere i denti, gonfiano le gingive, e scoriano l'interno della bocca; rendono il fiato fetido, e cagionano un flusso abbondante di saliva. Adopransi con molto vantaggio nella cura delle malattie sifilitiche, per diminuire la violenza dei sintomi nelle febbri gravi, e contro una moltitudine di affezioni diverse, nelle quali riescono oggidì uno dei migliori medicamenti. Talvolta si fanno prendere i sali mercuriosi internamente, altravolta si strofinano certe parti della pelle con un miscuglio di grascia e di mercurio estremamente diviso, che dicesi *unguento mercuriale semplice*; si presume che l'effetto di questo unguento dipenda perchè il mercurio si trasforma, alla superficie della pelle, in ossido mercurioso, che viene disciolto ed assorbito dall'acido della traspirazione. Per lungo tempo, si ammise che questo unguento contenesse del mercurio ossidato, finchè Vogel tentò di provare che il mercurio vi si trovava soltanto allo stato di estrema divisione. Ma Donovan riconobbe, che una parte del mercurio è realmente disciolta nella grascia, allo stato di ossido mercurioso, e concluse, dalle sue esperienze, non esservi che questa parte disciolta che agisca, e che la porzione che vi si trova unita sotto forma metallica, devesi riguardare come inerte. Egli prescrive di preparare l'unguento prendendo, per esempio, una libbra di sugna di porco fusa, mescendola con sei grossi di ossido mercurioso, triturato prima con piccola porzione di grascia, facendo digerire il miscuglio, per un'ora, ad una temperatura che deve essere fra + 150 e + 160 gradi, e mescendo il miscuglio finchè siasi raffreddato, affine di renderlo molto intimo. Se il calore s'innalza a + 200 gradi, nella digestione, formasi mercurio metallico ed ossido mercurico. Se si riscalda ancor di più, la ripristinazione diviene completa. Secondo Donovan, un' oncia di questa massa contiene 21 grani di ossido mercurioso disciolto dal grasso; il rimanente non vi si trova che in istato di semplice miscuglio.

I sali mercurici esercitano la stessa azione dei sali mercuriosi, ma con molta maggiore rapidità, e sovente con tale violenza, che divengono veleni pericolosi, il cui uso come medicamenti, quantunque indispensabile, esige la maggiore circospezione. I doratori e gli specchiaj cadono talvolta, dopo essere stati esposti per lunghi anni ai vapori del mercurio metallico, in uno stato particolare di debolezza del sistema muscolare, accompagnato da un tremolio continuo di tutti i muscoli dipendenti dalla volontà, che difficilmente si pervienea guarire. È adunque della maggiore importanza che tali persone evitino, quanto è possibile, di toccare il metallo colle mani nude, e far che i vapori mercuriali vengano condotti fuori delle officine: a quest'ultimo scopo, d'Arcet inventò un fornello particolare col mezzo del quale i vapori, dopo essere stati condotti al di fuori, si condensano in maniera che si perda pochissimo mercurio.

9. *Del rame.*

Il rame è uno dei metalli più sparsi. Lo si trova ora allo stato nativo, cristallizzato in cubi od in ottaedri regolari, il più delle volte in cristalli dendritici; ora unito allo zolfo od all' ossigeno, ora allo stato di solfato, di arseniato, di carbonato, di fosfato o di silicato rameico. D' ordinario il solfuro è quello che si lavora. Le miniere ricche dell' America Settentrionale e della Siberia contengono sovente grandi quantità di rame nativo. La principale miniera di rame della Svezia è situata presso Fahlun nella provincia Dalarna.

Il rame fu conosciuto da tempo immemorabile e molto prima del ferro; esso entrava come parte principale nella composizione che serviva, ai popoli i più antichi, per costruire le armi e gli istrumenti da taglio, i quali erano ordinariamente di rame contenente dello stagno. I Greci ed i Romani traevano la maggior parte del loro rame dall' Isola di Cipro, donde venne il nome di Cyprium, che diede origine a quello di Cuprum.

Le miniere di rame che incontransi ordinariamente, sono 1.° il solfuro rameoso puro, detto *rame grigio* dai mineralogisti, che è la più ricca di tutte, ma che trovasi di rado in grande quantità; 2.° la *pirite di rame*, che è una combinazione di *solfuro ferrico* col *solfuro rameoso*, nella quale la proporzione relativa dei due solfuri varia sovente. Si aggiunge a questa miniera del solfuro ferrico, quando non ne contiene naturalmente abbastanza, acciocchè la proporzione di rame non ecceda un 8 per 100; si arroste poi la massa in forni particolari, o in certe particolari *fosse da arrostimento*. La maggior parte del solfo brucia, ed i metalli si trasformano in sottosolfati, che restano uniti colla ganga e colla porzione di miniera sfuggita all'arrostimento. Si aggiungono a questo miscuglio arrostito dei minerali quarziferi, se la miniera non ne contiene abbastanza, e si fa fondere in fornelli particolari: l'acido solforico e l'ossido rameico si riducono, il primo allo stato di solfo, il secondo allo stato di rame. Nel tempo di questa operazione, si riproduce del solfuro rameoso; mentre la maggior parte del ferro forma colla silice una scoria fusibilissima, composta di un silicato ferroso, nel quale l'ossigeno dell'ossido è uguale a quello dell'acido. Il solfuro rameoso, che è più grave, si raccoglie in una cavità, al fondo del fornello, e se ne separano le scorie, che sono più leggere e nuotano sopra il solfuro. Importa che le scorie sieno fusibilissime, ciocchè dipende dalle proporzioni fra l'ossido ferroso e l'acido silicico; perciocchè, quando le scorie divengono dense e poco fusibili, ritengono le particelle del solfuro rameoso che non sono abbastanza pesanti per cadere al fondo, e che si perdono colle scorie. Il solfuro rameoso così fuso si chiama *matte*; contiene anche molto solfuro ferroso.

Si ammacca la massa, e la si arroste in fornelli particolari, sotto tettoje. Durante questa operazione, la quale continua alcune settimane, e dimanda operaj esercitati ed intelligenti, il rame convertesi in ossido rameico. Per ripristinarlo, lo si fa fondere con carbone e con minerali quarziferi; l'acido silicico di questi ultimi si impadronisce dell'ossido ferroso e passa con esso allo stato di scorie. Il rame ripristinato, che

contiene ancora del ferro, dello zolfo, dell'argento, ed anche spesso del cobalto e del nichelio, riceve il nome di *rame nero* o *rame crudo*. Lo si purifica colla fusione in un fornello particolare facendo scorrere il vento di un mantice fortissimo alla superficie della massa fusa. Lo zolfo, il ferro, ed in generale tutti i corpi più combustibili di esso si ossidano e si riducono in iscorie. Per procedere a questa purificazione, d'ordinario si prende una massa di rame avente tre piedi di diametro e due piedi di altezza. Quando questa è purificata abbastanza, la si rimesce con un bastone, e si getta dell'acqua sulla superficie del metallo; formasi allora una crosta solida, che si toglie. Si continua nella stessa guisa fino a che tutta la massa di rame sia solidificata e tolta. Il metallo così purificato chiamasi *rame rosetta*. Durante questa operazione, avviene un fenomeno di cui non si è potuto per anche render ragione in maniera soddisfacente: quando il rame è rimasto liquido e scoperto alcun tempo, durante il quale gli operaj abbisognano di spumarlo frequentemente, manifestasi spesso una specie di ebollizione; bolle numerose vengono a rompersi sulla superficie del metallo fuso, e producono un zampillio di rame metallico, che quando si fa scorrere una pala di ferro alla superficie del metallo, ricade sulla pala allo stato di polvere estremamente fina, intieramente composta di grani ritondati (1).

In luogo di raffreddare il rame fuso con acqua, e dargli la forma

(1) Lucas, il quale ha trovato che l'argento assorbe, durante la sua fusione, un poco di ossigeno, e lo abbandona al momento della solidificazione, cercò dimostrare che fosse lo stesso pel rame, donde risulterebbe, che il fenomeno di cui abbiamo parlato proverrebbe dallo sviluppo dell'ossigeno. Onde provare che svolgesi dell'ossigeno, egli si appoggia su ciò, che il rame fuso, versato nell'acqua, la slancia violentemente da tutte le parti, ciocchè egli attribuisce ad uno sviluppo rapido di gas. Ma Chaudet dimostrò che metalli più ossidabili del rame, per esempio lo zinco, il bismuto, l'antimonio, producono le stesse esplosioni, quando si versano allo stato di calor rovente nell'acqua, e che una piccolissima quantità di rame nell'argento, per esempio due per cento, impedisce a quest'ultimo di assorbir dell'ossigeno, e per conseguenza di *far roccia*. Credesi che rimescendo il rame fuso con un bastone, i gas combustibili che si sviluppano dal legno assorbano l'ossigeno.

di rosette, si cominciò in alcuni paesi a colarlo in piccole pretelle; ciocchè è molto più comodo pel consumatore.

Il rame puro ha un color rosso; quando lo si prende colle mani sudanti, loro comunica un odore particolare, disaggradevolissimo. Esso è uno dei metalli i più malleabili. Si può ridurnelo in foglie estremamente sottili, e tirarlo in fili finissimi. Però la sua tenacità è così grande, che un filo di rame, del diametro di $\frac{78}{1000}$ di pollice, sostiene, secondo Sickingen, un peso di 302 libbre, senza rompersi. Il rame fondesi a 27 gradi del pirometro, circa + 788 gradi del termometro, e, quando lo si lascia raffreddare con lentezza, cristallizza. Secondo Seebeck, i cristalli che si formano durante il raffreddamento del rame fuso, non appartengono al sistema regolare, ma al sistema romboedrico; mentre i cristalli che trovansi nel regno minerale, e quelli che ottengonsi per via umida, precipitando il rame col ferro (*rame di cementazione*), rientrano nel sistema regolare. I cristalli occupano, secondo la loro forma, un posto differente nella serie termoelettrica. Al calore rovente, il rame è poco malleabile. Il rame è uno dei migliori conduttori del calorico, e senza dubbio gli stampi nei quali si vuole colarlo devono essere perfettamente asciutti, perciocchè la minore umidità produce una forte esplosione, per la quale la massa rovente viene slanciata da tutte le parti. Il peso specifico del rame fuso varia, perciocchè contiene frequentemente piccole cavità; quindi una grande differenza ne' risultati. Secondo la valutazione che pare la più esatta, il peso del rame fuso è di 8,85: quello del rame laminato o battuto al foco, di 8,95. Brisson porta quest' ultimo a 8,878, e Hatchett trovò il peso specifico del rame di Fahlun il più puro, di 8,895. Secondo Herapath, la densità del rame rosetta, che non fu rimescolato con un bastone, non s' innalza che a 8,51, mentre quella del rame rosetta ordinario è di 8,843, e quella del rame fuso e raffreddato in un crogiuolo, di 8,9. Io ho trovato il peso specifico del rame fuso di 8,83; quello del rame tirato in un cilindro del diametro di due linee, di 8,9463, e quello del cilindro appiattito nella sua lunghezza, di 8,9587.

Il rame ha poca affinità per l'ossigeno. L'ossido rameico viene ripristinato dal gas idrogeno molto al di sotto il calore rovente. Se si riscalda l'ossido rameico in un piccolo cucchiajo di ferro, al cui manico si abbia adattato un turacciolo di sovero, e lo s'introduca rapidamente in un fiasco riempito di gas idrogeno, in guisa che il fiasco venga chiuso dal turacciolo, l'ossido diviene rovente al punto stesso, e pare bruciare, mentre la parete interna del fiasco ricuopresi d'acqua. Dopo il raffreddamento, si trova che il rame è ripristinato. Se si fa passare lentamente una corrente di gas idrogeno attraverso una bolla di vetro riempita d'ossido rameico, e si riscaldi questa bolla dolcissimamente, la massa si ripristina senza che il rame divenga rovente. (Se il gas idrogeno giunge in troppa quantità a un tratto, l'ossido riscaldasi facilmente fino al rovente). Il rame ripristinato al di sotto il calore rovente, possede la proprietà di passare, nello spazio di alcuni giorni, allo stato di ossido rameoso, assorbendo l'ossigeno dell'aria; mentre il rame che fu ripristinato al calore rovente, si conserva allo stato metallico. Questo fenomeno, la cui cagione fu scoperta da Magnus (*vedete* la ripristinazione del ferro col gas idrogeno), dipende da ciò, che nello stato di divisione estrema in cui si ritrovano le particelle del rame nel primo caso, la loro affinità si esercita a temperature meno elevate; mentre che, nel secondo caso, il calore le ha rese più coerenti, in guisa che allora la coesione vince le affinità. Quando si fa roventare il rame lungo tempo nel gas ammoniaco, esso cangia colore, come già dissi parlando dell'ammoniaca, diviene giallo o di un bianco grigio, e tanto frangibile, che si rompe per poco che lo si voglia piegare.

Il rame non decompone l'acqua ad alcuna temperatura; quando lo si fa bollire coll'acido idroclorico concentrato, appena svolge qualche traccia di gas idrogeno, disciogliesi nell'acido solforico con isviluppo di gas acido solforoso, e, nell'acido nitrico, con isviluppo di gas ossido nitrico. Le sue dissoluzioni sono azzurre o verdi. Non si ossida minimamente all'aria, a meno che nel tempo stesso non sia in contatto coll'acqua, poichè allora si forma un carbonato rameico nei siti esposti

all' aria. Ad una temperatura elevata si ossida, ma non prende fuoco; quindi ne viene che il rame, anche quando lo si riduce alla durezza dell' acciajo, non produce scintille colla pietra da fuoco, perciocchè le particelle che se ne staccano, minimamente non bruciano. Per tale ragione, nelle fabbriche di polvere da cannone si usa il rame invece di ferro per la maggior parte degli strumenti. Ad altissima temperatura, il rame brucia con una fiamma verde, e quando lo si espone ad una corrente infiammata di gas idrogeno e di gas ossigeno, brucia, secondo Thompson, con uno splendore abbagliante. Gettando il rame, od uno degli ossidi in un fuoco ardente, la fiamma acquista un color verde che è di una grande bellezza, specialmente quando la fiamma non è risplendentissima per sè medesima. Ad un leggero calore rovente il rame si cuopre di una crosta d'ossido, il cui colore varia dal rosso al nero, secondo la quantità di ossigeno ch' esso contiene; è rosso quando l'aria abbia un accesso men libero, ed allora la superficie del rame è coperta di ossido rameoso. Spesso trasformasi la superficie dei vasi di rame pulito in ossido rameoso, perciocchè essi resistono così meglio all'azione dell' aria e dell' acqua; a tale oggetto ricuopronsi di un miscuglio di acqua e di ossido ferrico, e si riscaldano fino a un certo punto; dopo di che si nettano per togliere l' ossido ferrico (1).

(1) Il rame può del pari venir convertito in ossido rameoso per via umida e con molto minor difficoltà che trattandolo coll'ossido ferrico. Disciolgonsi due parti di verderame ed una di sale ammoniaco nell' aceto; si fa bollire la dissoluzione, si spuma e si allunga di acqua sino a che essa non abbia più che un leggero sapore di rame, e non venga più precipitata in bianco quando la si allunga maggiormente. Decantasi il liquor limpido, e snettasi il vase, per isbarazzarlo dal precipitato polveroso che si è formato, fin tanto che si allungò la dissoluzione. Si fa bollire questo liquore di nuovo, ma rapidissimamente, affine che non si concentri, perciocchè, senza questa precauzione, produrrebbesi ancora un deposito bianco. Come essa è in piena ebollizione, la si versa sul rame che vuolsi abbronzare, e che si è già prima diligentemente pulita. Questo rame è posto in un altro vase, che si mette poscia sul fuoco, affine che il liquore caldo entri subitamente in ebollizione. Se si vogliono abbronzare delle medaglie, si pongono in piedi sopra una graticola di rame o di legno, posta al fondo del va-

Ossidi di rame. Noi conosciamo nel rame tre gradi di ossidazione: l'ossido rameoso, l'ossido rameico e il surossido di rame.

1.° *Ossido rameoso.* Quest' ossido venne scoperto da Chenevix. Lo s' incontra in natura talvolta cristallizzato in ottaedri regolari, il cui colore è di un rosso bruno, o quando sono trasparenti di un bel colore rosso di rubino. Il loro peso specifico è di 5,75, secondo Leroyer e Dumas, e di 6,05, secondo Herapath.

Per preparare l' ossido rameoso si mescono cinque parti di ossido rameico con quattro parti di limaglie fine di rame, o di rame in polvere, quale si ottiene dal zampillio del metallo fuso durante la purificazione del rame rosetta (pag. 117), e si fa roventare il mi-

se. Onde l'abbronzato non divenga inuguale bisogna aver cura che le medaglie non si tocchino. Si comprende d' altronde ch' esse debbono essere intieramente coperte del liquido. Quando l'operazione durò cinque minuti al più, è d'uopo esaminare le medaglie. Il rame diviene dapprincipio nero o di un azzurro intensissimo, passa poscia al rosso bruno, ed in fine al rosso carico; ma in tal caso la pellicola d' ossido è ordinariamente densa, e composta di piccole scaglie, ciocchè fa perdere alla superficie abbronzata il suo splendore e la rende inuguale. Dacchè la materia acquistò il color bruno che si richiede, togliesi il vase del fuoco, decantasi la dissoluzione, lavasi il pezzo abbronzato molte volte a grand' acqua, e lo si secca colla maggior diligenza; perciocchè se rimane la minima traccia della dissoluzione di rame sul pezzo, vi si forma del verderame, quando lo si espone all' aria. Allorchè si ha un gran numero di medaglie che tutte devono avere la stessa tinta, conviene ritirarle nel medesimo tempo dal liquore senza che quelle che si ritirano le ultime divengano più cariche. Siccome è impossibile asciugarle tutte prestamente, si mettono nell'acqua per guarentirle dall' azione dell' aria, e si ritraggono le une dopo le altre per asciugarle. Generalmente non è un gran male che la dissoluzione di rame sia debolissima; la operazione è un po' più lenta, ma la riuscita n' è più sicura. Se, al contrario, la dissoluzione è troppo forte, il rame polito cuopresi di uno strato denso di precipitato bianco, che acquista all'aria un color verde; ed allora è d' uopo ripulire il pezzo, perciocchè non v' ha altro mezzo per togliere lo strato verde. Se si stacca il bronzo qua e là quando si asciuga il pezzo con un pannolino, questa è una prova che la dissoluzione era troppo forte. Una dissoluzione concentrata colla ebollizione può essere ricondotta al punto conveniente di diluizione; a questo effetto vi si aggiunge ordinariamente un poco di aceto.

scuglio in un crogiuolo coperto; o meglio anche si dispongono de'fogli di rame sottili con dell' ossido rameico ben polverizzato in istrati alterni poco densi, ed esponesi il tutto in un crogiuolo coperto ad un forte calore rovente. L'ossido rameico convertesi in ossido rameoso; il rame eccedente non si mesce punto a quest' ultimo ed è facile separarnelo. Secondo Becquerel, si può ottenerlo sotto forma cristallina decomponendo una dissoluzione di nitrato rameico, mediante un' azione idroelettrica talmente debole, che il rame non venga ripristinato che allo stato di ossido rameoso. A quest'uopo riempiesi un fiasco lungo e stretto con la dissoluzione di nitrato rameico, si mette un poco di ossido rameico al fondo, poi si appoggia una lamina di rame bene snettata sull'ossido, e si ottura il fiasco ermeticamente. L' ossido rameico, essendo una base salificabile debole, diviene elettropositivo pel contatto col rame negativo, e si depongono su questo ultimo dei piccoli cristalli cubici, brillanti, di color rosso, che dimandano molti mesi per la lor formazione. L' ossido rameoso ha un color rosso di rame e non si altera all' aria. Le sue proprietà, come quelle degli ossidi auroso e platinoso, sono quelle dei sottossidi e degli ossidi loro. Gli acidi allungati lo trasformano in ossido rameico ed in rame. L'acido nitrico lo scioglie con isviluppo di gas ossido nitrico, dopo averlo trasformato in ossido rameico. L'acido idroclorico concentrato lo scioglie senz'alterarlo, e produce con esso una dissoluzione opaca. Gli alcali caustici precipitano da questa dissoluzione dell' *idrato rameoso*, ch' è di un giallo vivo, e che si trasforma prontamente in ossido rameico, quando lo si lascia all' aria; occorrono anche precauzioni particolari per evitar che lavandolo e seccandolo non passi allo stato di ossido rameico. Formasi pure l' ossido rameoso, quando si fa digerire l' ammoniaca caustica col rame metallico. La dissoluzione che ottiensi così, non si colorisce ne' vasi chiusi; ma, all' aria, assorbe l' ossigeno, e acquista un colore azzurro. Questo cangiamento è sì istantaneo, che quando si versa il liquore da alcuni piedi di altezza, per un tubetto un po' sottile, in un vase aperto,

diviene azzurro, prima d'essere giunto in questo vase. Se s'introduce una lamina di rame nella dissoluzione divenuta azzurra, e si otturi il vase, il liquore si scolora dopo alcun tempo, perciocchè l'ossido rameico ripassa allo stato di ossido rameoso. Questa colorazione e scolorazione può essere riprodotta alternativamente, fino a che l'ammoniaca sia saturata.

L'ossido rameoso fuso coi flussi vetrosi fornisce un vetro rosso di rubino; ma è difficile impedire che non si ossidi fondendosi, ed allora il vetro acquista un color verde. Al cannello si scuopre la presenza del rame, nei flussi vetrosi, anche quando il colore non lo annunci, mettendovi al momento in cui sono fusi, un poco di stagno, che ripristina tosto l'ossido rameico allo stato di ossido rameoso, per guisa che il globulo diviene rosso col raffreddamento. Se la quantità del rame era piccola, questo globulo è trasparente; caso contrario, è opaco. La esistenza dei metalli stranieri rende spesso il colore intenso quasi nero.

L'ossido rameoso è formato di 88,78 parti di rame ed 11,22 di ossigeno, o 100 parti di metallo vi sono combinate con 12,63 di ossigeno.

2.° *Ossido rameico*. Lo si ottiene, sì bruciando il rame all'aria libera, sì decomponendo il nitrato od il carbonato rameico colla calcinazione. Nel primo caso, è molto più pesante e più denso che nel secondo, ed il suo peso specifico è di 6,4. Esso è nero come il carbone, e serba questo colore anche quando lo si riduce in polvere finissima. Ad una altissima temperatura fondesi, e la sua spezzatura diviene cristallina. Al rovente bianco, si rammolla e si schiaccia. Riscaldato al cannello, sopra un carbone, fondesi agevolmente al fuoco di ossidazione; ma, al fuoco di ripristinazione, si ripristina con una debole detonazione e lascia un bottone metallico. Se si versa goccia a goccia una dissoluzione di rame in una dissoluzione fredda di potassa caustica, formasi un precipitato azzurro, voluminoso, che è un *idrato rameico*, e che conservasi all'aria,

ma che è decomposto al calore dell'acqua bollente, anche immerso nell'acqua, e fornisce dell'ossido rameico nero. Il colore dell'idrato rameico essendo di un bellissimo azzurro, lo si impiega in pittura; ma siccome è molto soggetto ad annerirsi diseccandosi, la sua preparazione presenta alcune difficoltà. Palmstedt trovò che la miglior maniera di prepararlo, consiste a versare la potassa caustica sul carbonato rameico, anticipatamente trattato coll'acqua bollente. L'idrato che ottiensi così è granelloso, pesante e facile a lavarsi. Aggiungendovi della colla o del bianco d'uovo, conservasi meglio diseccandosi. Il liquore alcalino discioglie una porzione di ossido rameico combinato alla colla, e la dissoluzione acquista un bel colore violetto.

L'ossido rameico disciogliesi facilmente negli acidi, e con isviluppo di calore; le dissoluzioni sono di un bel colore azzurro o verde, e forniscono colla evaporazione sali rameici aventi lo stesso colore. La potassa e la soda caustiche non disciolgono l'ossido rameico per via umida; se, al contrario, lo si riscalda fino al rovente con questi alcali o colle terre alcaline, esso vi si unisce, e la combinazione è verde od azzurra. Scaccia in questa maniera l'acido carbonico dal calore rovente. Le combinazioni ch'esso forma cogli alcali, vengono decomposte dall'acqua, che discioglie soltanto l'alcali, e lascia la totalità dell'ossido rameico. L'ammoniaca caustica discioglie i sali rameici, acquistando un bel colore azzurro carico. Quando si versa dell'ammoniaca sopra dell'ossido rameico puro, e si otturi al momento il vase che contiene il miscuglio, l'alcali discioglie poco, o non discioglie minimamente di ossido, ed appena colorasi: ma se si aggiunga al liquore soltanto un goccia di un sale ammonico, per esempio di carbonato, e si agiti il miscuglio, il liquore acquisterà al punto stesso un bel colore azzurro, talvolta sì carico da divenire opaco. Questa esperienza sembra dimostrare che quanto si è comunemente riguardato come una dissoluzione di ossido rameico nell'ammoniaca, non è, infatto, che una dissoluzione

di sottosali doppi nell'ammoniaca. Se aggiungesi potassa caustica, in bastante quantità, una simile dissoluzione si precipita dell'idrato rameico azzurro granelloso, ed il liquore si scolorisce. Spesso il precipitato non formasi che dopo qualche tempo. Il liquore limpido che rimane, contiene sì poco rame, che il gas solfido idrico non vi produce alcun precipitato; ma gli fa soltanto acquistare una tinta gialla brunastra. L'effetto che produce la potassa caustica pare dipendere in parte da ciò ch'essa combinasi coll'acido contenuto nella dissoluzione ammonica, ciocchè fa perdere all'ammoniaca il suo potere dissolvente. Però l'azione della potassa non consiste soltanto ad impadronirsi dell'acido: perciocchè, se così fosse, basterebbe una piccola quantità di quest'alcali per operare la precipitazione, mentre ne occorre tanto più, che più contiene il liquore di ammoniaca. L'ossido rameico si discioglie, colla fusione, ne' flussi vetrosi, e produce un vetro, il cui colore è verde, e, in alcune circostanze, azzurro. Il colore azzurro che si è trovato sui quadri dipinti ai tempi dei Romani, era un vetro azzurro in grossa polvere, e colorito dall'ossido rameico. Quest' ossido è talmente solubile negli oli, che quando si conservano questi in vasi di rame, essi divengono verdi.

L'ossido rameico è composto di 79,83 parti di rame e 20,17 di ossigeno, o di 100 parti del primo, e 25,266 del secondo. Contiene per conseguenza una quantità di ossigeno doppia di quella che rinchiude l'ossido rameoso.

3.° *Surossido di rame.* Venne scoperto da Thenard. Lo si ottiene prendendo l'idrato rameico gelatinoso e non granelloso, che non ha ancora cominciato ad annerire, e versando di sopra, alla temperatura di 0, una dissoluzione acquosa di surossido idrico, che contenga al più una quantità di ossigeno uguale a otto volte il volume del liquido, e che può, senza inconveniente, venire più allungata. Si mescono i due corpi con diligenza; l'idrato prende da principio un colore verdastro, e diviene di un bruno gial-

lo carico, dacchè è interamente convertito in surossido. Bisogna impiegare un eccesso di surossido idrico, ma quando il rame è sopra ossidato, comincia a svolgersi del gas ossigeno, effetto che devesi arrestare all' istante versando dell' acqua nel liquore, senza di che il surossido di rame esso stesso finisce con decomporsi. Si lava quest' ossido con acqua, lo si preme fra carta, e lo si secca nel vuoto, sopra acido solforico. Allo stato umido, non tarda a decomporsi da per sè stesso, svolgendo del gas ossigeno. La decomposizione progredisce assai più rapidamente quando si aggiunge della potassa caustica. Si può conservarnelo sotto forma secca; però si decompone ad una temperatura inferiore a quella dell' acqua bollente. Gettato sopra i carboni ardenti, produce una leggera detonazione, ed il rame si ripristina. È totalmente insolubile nell' acqua, e non esercita alcuna azione sul colore del tornasole. Gli acidi lo decompongono: formansi sali ameici e surossido idrico. Pare risultarne che questo surossido contenga dell' acqua combinata almeno avanti la diseccazione. Thenard trovò che il rame vi è combinato con due volte altrettanto ossigeno che nell' ossido rameico; per conseguenza è formato di 100 parti di metallo e 50, 53 di ossigeno. Dietro questo, le quantità di ossigeno contenute nei tre gradi di ossidazione, sono fra loro come i numeri 1, 2, 4.

Solfuri di rame. Lo zolfo si combina in varie proporzioni col rame.

Solfuro rameoso. Lo si prepara facendo fondere un miscuglio di rame e di solfo. Questo è una massa di aspetto grigio nerastro; leggermente metallico, che si fonde più facilmente che il rame. Lo si ottiene pure facendo fondere lo zolfo con l' ossido rameico. È composto di 79, 73 parti di metallo e 20, 27 di solfo, o di 100 del primo e di 25, 42 del secondo. Il suo peso specifico è 5, 79. Ho già detto che questa combinazione s' incontra in natura, si allo stato di purezza e portante il nome di rame grigio, sia unita al

solfuro ferrico. Si chiama quest'ultimo composto *pirite di rame*; esso contiene i due solfuri in più proporzioni definite. Le varietà di un giallo intenso (rame screziato) sono le più ricche di rame. Il regno minerale ci offre anche il solfuro rameoso combinato col solfuro di antimonio, d' argento, di bismuto; in questi composti, lo zolfo è quasi sempre ripartito ugualmente fra il rame e l' altro metallo.

Il solfuro rameoso è una possente solfobase. Non viene decomposto quando lo si fa roventare nel gas idrogeno. Facendolo fondere con carbonato potassico e carbone, si può estrarne il metallo dietro l' esperienze di Berthier; ma senza aggiunta di carbone non si decompone minimamente. Il solfuro doppio ferrico e rameoso, al contrario, non fornisce nulla di rame, nè men quando vi si aggiunge del carbone.

Solfuro rameico. Lo si ottiene precipitando un sale rameico col gas solfido idrico. Il precipitato è in principio brunastro, ma poi divien nero. Dopo la diseccazione, ha un colore verdastro, ed arrossa la carta di tornasole umida sulla quale si pone. Però il suo sapore non è niente acido. Il solfuro rameico non possede dunque, allo stesso grado che il solfuro platinico, la proprietà di divenire acido colla diseccazione. Esposto all' azione del calore, fornisce un poco di umidità, dell' acido solforoso, del solfo e del solfuro rameoso. Esso non si discioglie, nè negli alcali caustici, nè per via umida, nel solfuro di potassio, nè nel solfoidrato ammonico. Ma quando si fa fondere del persolfuro di potassio o di sodio con rame, si ottiene una combinazione di solfuro rameico e di solfuro del metallo alcalino; l' acqua discioglie quest' ultimo, non che l' eccesso di persolfuro, e lascia il solfuro rameico.

Il solfuro rameico, il quale fa pure l' ufficio di una solfobase, è composto di 66, 296 parti di rame, e 33, 704 di solfo; contiene per conseguenza due volte altrettanto solfo che il solfuro rameoso.

Solfuro di rame. Se si mesce il bisolfuro, il trisolfuro, il quadrisolfuro o il persolfuro di potassio con un sale rameico, formasi un

precipitato di un bruno epatico, che può essere lavato coll' acqua bollente, senza provare alterazione, e che divien nero colla diseccazione. Questa combinazione, ancora umida, disciogliesi nei carbonati alcalini, colorendo il liquore in bruno giallastro. La sua composizione dipende dalla quantità di zolfo contenuta nel solfuro di potassio di cui si si è servito, e il rame può esservi combinato con quattro a dieci volte altrettanto solfo che nel solfuro rameoso, senza che questa differenza sensibilmente influisca sulle proprietà esterne del composto.

Fosfuro di rame. Il rame si unisce facilmente al fosforo. La combinazione è di un grigio chiaro, dotata di splendore metallico, dura, frangibile, e più fusibile del rame. È facile decomporla arrostendola. Se spandesi del fosforo sulla limaglia di rame riscaldata rovente, il miscuglio non tarda a fondersi, ed a trasformarsi in una massa frangibile, di un grigio chiaro, che contiene un quinto del suo peso di fosforo; se esponesi poi questa massa ad un calore sostenuto sotto uno strato di vetro fuso, i cinque sesti del fosforo assorbito dal rame si svolgono, e resta un composto che non può venire distrutto dal solo calore, ed il quale contiene 7,7 per cento di fosforo. Quando riscaldasi dolcemente l' ossido, il solfuro o il cloruro rameico nel gas fosfuro triidrico, si ottiene dell'acqua o del solfido idrico o dell'acido idroclorico, ed inoltre un fosfuro di rame ch' è composto di 75, 16 parti di rame e 24, 84 parti di fosforo, e che si trasforma, coll' ossidazione, in fosfato sesquirameico. Riscaldando, in una corrente dello stesso gas, l'ossido, il solfuro, o il cloruro rameosi, si ottiene un altro fosfuro, che ritiene metà meno di fosforo del precedente, e che, per conseguenza, è composto di 85, 82 parti di rame, 14, 18 di fosforo.

Ottiensi pure un fosfuro di rame, quando si precipita un sale rameico col gas fosfuro triidrico; ma la sua composizione varia secondo il grado di concentrazione del liquore, e secondo la temperatura, perciocchè l' ossido rameico abbandona il suo ossigeno, sì al fosfo-

ro che all'idrogeno. Dietro gli assaggi di Landgrebe, ottiensi in questa maniera un composto che si presenta dopo la diseccazione sotto forma di una leggera polvere nera, e che, riscaldato fino al rovente oscuro in un crogiuolo di argilla, non fondesi minimamente e non prova alcuna perdita. Quando lo si riscalda al cannello sopra il carbone, fondesi in un grano, la cui spezzatura è bianca e dotata di splendore metallico. Secondo H. Rose, la polvere oscura che si precipita da una dissoluzione rameica, quando vi si fa passare una corrente di gas fosfuro triidrico, è rame puro, ed offre, dopo la diseccazione,tutti i caratteri esterni del rame.

Una piccola quantità di fosforo rende il rame sì duro che si può aguzzarlo per farne istrumenti da taglio. Io ho veduto un *canif* di fosfuro di rame, che Helwig ed Hielm avevano fatto costruire. Questo fosfuro ha il colore del rame, ma poco a poco annerasi all'aria.

Il *carbonio* si combina pure col rame. Una piccola quantità di carbonio rende il rame frangibile, e gli fa perdere le proprietà che lo rendono atto ad essere lavorato. Ma è facile bruciare il carbonio facendo fondere il metallo.

Non si conosce alcuna combinazione del rame coll'idrogeno.

Il rame si unisce al *silicio*, quando si ripristinano questi due corpi insieme.

Leghe di rame. Diverse leghe di rame sono della più alta importanza nella economia domestica e nelle arti. Le combinazioni di questo metallo coi radicali degli alcali e delle terre sono ancora sconosciute.

Il rame ed il *selenio* si uniscono con un fenomeno di luce simile a quello che accompagna la combinazione del rame col solfo. Il composto che ne risulta fondesi sotto la temperatura rovente. È di un grigio di acciajo carico; la sua spezzatura è compatta, e somiglia, quanto all'aspetto, al solfuro rameoso. Sottomettendolo all'arrostimento, decomponesi difficilmente, fornisce prima molto selenio, poi si altera lentamente, e lascia, anche dopo una lunga calcinazione, una massa metallica, non malleabile, la cui spezzatura è di un grigio carico. Il se-

leniuro di rame si trova in natura; lo si incontrò nella miniera di rame di Skrickerum, in Smoland ed all'Artz. Quando si precipita un sale rameico, col gas selenido idrico, si ottiene un composto contenente due volte altrettanto selenio che il seleniuro precedente. Esso è nero, diviene grigio colla diseccazione, e, quando lo si raschia, lascia un'orma metallica grigia. Sottomesso alla distillazione, abbandona la metà del selenio, e lascia il seleniuro precedente.

Il rame combinasi coll'arsenico, ma non ritiene questo metallo, di cui la maggior parte si volatilizza. Ottiensi questa lega gettando l'arsenico sul rame rovente, oppure riscaldando un miscuglio di acido arsenioso, di carbone in polvere e di limaglia di rame, sotto un flusso di vetro. L'arseniuro che ne risulta è bianco, spezzabile, e si offusca all'aria. Quando lo si calcina lungo tempo all'aria libera, si volatilizza la maggior parte dell'arsenico, ed il rame diviene più malleabile; però il residuo conserva ancora una tinta giallastra.

Parti uguali di rame e di argento producono una lega gialla, simile all'ottone, che acquista, coll'aggiunta di due per cento di arsenico, un color bianco argentino, senza perdere la sua duttilità. Cinque parti d'arsenico per cento lo rendono frangibile.

Il rame forma col *molibdeno* una lega rossa pallida, ch'è un poco duttile quando quest'ultimo metallo non predomina.

La combinazione del rame col *tunsteno* si presenta sotto forma di una massa porosa, di color bruno carico, ch'è un poco malleabile.

Non si potè allegarlo al titano.

È facile unirlo colla fusione al *telluro* ed all'*antimonio*; la lega è di un rosso pallido, quando l'ultimo di questi metalli vi è in piccola quantità. Parti uguali di rame e di antimonio formano una massa metallica frangibile il cui colore è violetto.

Una parte d'iridio forma, con quattro parti di rame, una lega malleabile, di un rosso pallido.

Trattando dell'oro del platino e dell'argento, io ho descritto le leghe di ciascuno di questi metalli col rame.

Il rame si unisce difficilissimamente al *mercurio.* Per procurarsi un amalgama di rame si precipita una dissoluzione di rame collo zinco, e lavasi il precipitato, oppure riducesi l'ossido rameico col gas idrogeno allo stato metallico, e si versano alcune goccie di nitrato mercurioso sul metallo ripristinato, che passa allora allo stato di amalgama; lo si macina in seguito con tre volte il suo peso di mercurio, e si riscalda il miscuglio in un crogiuolo. L'amalgama è di un rosso chiaro.

Io parlerò all'articolo dello zinco e dello stagno intorno le leghe che questi metalli formano col rame, e che costituiscono l'ottone ed il bronzo. Io dirò soltanto alcune parole sulla *stagnatura* che si dà agli arnesi di rame. Si netta bene con sabbione la superficie interna del vase di rame, in guisa di renderla perfettamente netta; strofinasi in seguito questa con una dissoluzione concentrata di sale ammoniaco, o la si spolvera colla resina, ovvero s'impiegano ambedue in un sol tempo; poscia esponesi il vase al fuoco, in guisa che esso acquisti su tutti i punti una temperatura eguale od un poco superiore a quella dello stagno fondentesi. Il sale ammoniaco serve a disciogliere l'ossido rameoso che si forma, e la resina viene aggiunta per ripristinarlo. Quando il metallo è caldo abbastanza, vi si versa sopra alquanto stagno fuso, che si estende alla sua superficie con una tela grossolana, fino a che sia essa coperta dovunque di un leggero strato di stagno; togliesi in seguito lo stagno che sovrabbonda, sì versandolo fuori del vase, che asciugandolo. Questa operazione è sì semplice, e tanto importante ch'essa venga eseguita di tratto in tratto sugli arnesi di cucina, che in questi ultimi tempi s'incominciò a farla eseguire dai domestici.

Si conoscono gli usi numerosi del rame nella economia domestica e nelle arti. I suoi ossidi e i suoi sali coloriti vengono impiegati in pittura, in farmacia e in medicina. Essi sono astringenti e fortificanti; a gran dose, eccitano vomiti, e, presi anche in maggior quantità, esercitano una azione venefica sulla economia animale, producono coliche, vomiti, diaree, ecc. Il miglior mezzo di combattere

questi accidenti, consiste nel far bere all'ammalato gran quantità di acqua assai zuccherata. L'azione dello zucchero è tanto energica, che, dietro gli assaggi di Orfila, una dose di verde rame, che ucciderebbe un cane in due ore, non gli produce alcun incomodo quando glie la si fa prendere mescolata con molto zucchero. Duval introdusse nello stomaco di un cane due oncie di verde rame disciolto nell' aceto, e, dopo alcuni minuti, quattr'oncie di sciloppo di zucchero; nell'intervallo di una mezz' ora, gli somministrò ancora due volte la stessa dose di sciloppo, in guisa che l'animale prese in tutto dodici oncie di sciloppo. I sintomi di avvelenamento, che si erano manifestati al principio, cessarono, ed il cane conservò la sua salute. All' esterno, le preparazioni di rame producono un effetto astringente, quando s' impiegano in piccola dose, mentre in maggior quantità sono irritanti od anche corrosive. Si usano nelle officine il solfato, l' acetato ed il sottoacetato rameici, nonchè il sottosolfato doppio rameico ed ammonico.

10. *Dell' urano.*

L'urano venne scoperto da Klaproth, nel 1789, in una miniera di Johann-Georgenstadt, che porta il nome di *pechblende* (urano ossidulato, Haüy), formato in gran parte di ossido uranoso. Di poi si è trovato pure l' ossido uranico nel medesimo luogo. Incontrasi in natura il fosfato uranico, distinto sotto il nome di *uranite*; infine l' ossido uranico venne pure trovato nell' ittrotantalite. Generalmente parlando questo metallo è assai raro.

L' urano è uno dei metalli più facili a ripristinare; ma siccome sembra difficilissimo a fondersi, si credette che fosse del pari difficile a ripristinarsi. Sottomettendone l'ossido in un crogiuolo di carbone, ad un violento calore, Klaproth ottenne una massa grigia, coerente, dura e porosa, la quale acquista sotto la lima lo splendore metallico di un color grigio d' acciajo, cangiante pochissimo alla fiamma del cannello. Richter impiegò, per la ripristinazione dell'urano, 300 grani di ossido

uranico, 150 grani di carbone in polvere, 360 grani di potassa e 240 grani di acido silicico, ed espose il miscuglio al calore che ordinariamente s' impiega negli assaggi delle miniere di ferro; egli ottenne in questa maniera un regolo ben fuso, pesante 80 grani. La superficie di questo regolo era liscia, il suo colore di un grigio di acciajo, ed offriva indicii di una cristallizzazione reticolata. Era crudissimo, ed aveva una spezzatura a grano fino. Si deve presumere che il regolo di Klaproth fosse un carburo di urano, e che quello di Richter contenesse, oltre il carbonio, del silicio e forse del potassio. Bucholz, il quale aveva trovato che l' ossido uranico non contiene che pochissimo ossigeno, mescolò 100 grani di quest' ossido con 5 grani di carbone in polvere, e cuoprì la massa in un crogiuolo con uno strato di carbone polverizzato. Il crogiuolo fu esposto tre ore al calore il più violento che si possa produrre. L' ossido avea fornito una massa non fusa, ma schiacciata, di piccoli cristalli facili a separare gli uni dagli altri, ed aventi un debole splendore metallico. Questi cristalli non si alteravano all' aria, erano fragilissimi, prendevano fuoco quando si riscaldavano, e bruciavano senza fiamma, trasformandosi in ossido verde. Il loro peso specifico era 9,00. Arfvedson trovò che si perviene facilmente a ripristinare l' ossido uranico in un tubo di vetro, facendovi passare una corrente di gas idrogeno, mentre lo si riscalda dolcemente alla fiamma di una lampada a spirito di vino. Si ripristina con tal mezzo più facilmente che l'ossido piombico, e presentasi, dopo la ripristinazione, sotto forma di una polvere di un brunocannella, che nulla ha di metallico. Se, in luogo d' impiegare l' ossido uranico, si prende il cloruro doppio uranico e potassico, e lo si faccia roventare in una corrente di gas idrogeno, il sale si fonde, e l' urano ch' esso contiene si ripristina, mentre si svolge del gas acido idroclorico. Il metallo ripristinato deponesi sotto forma di piccoli ottaedri regolari, che si ottengono allo stato di purezza, disciogliendo il cloruro potassico nell' acqua. Questi cristalli hanno uno splendore grandissimo metallico, ed un color grigio carico, quasi nero. Riguardandoli al sole con una lente, tro-

vasi ch' essi sono trasparenti e di un bruno carico; colla triturazione, perdono totalmente l' aspetto metallico, e si trasformano in una polvere di color rosso carico; Arfvedson pensa che se il colore di questa polvere è più carico di quello dell' urano che ottiensi colla ripristinazione dell' ossido uranico, ciò specialmente deriva perchè in quest' ultimo caso l' urano ha minor densità. Si vede quindi che l' urano divide col selenio, col tantalo, col titano, e forse con alcuni altri metalli, la proprietà di non avere l' apparenza metallica che quando è fuso o cristallizzato. La translucidezza gli è comune col selenio. Non si discioglie negli acidi solforico e idroclorico, nè men quando sono concentrati. L' acido nitrico, al contrario, lo discioglie facilmente e con isviluppo di gas ossido nitrico. Esso non viene ripristinato, nelle sue dissoluzioni, nè da alcun altro metallo, nè, che si sappia, dalla azione della pila elettrica.

Ossidi di urano. Non si conoscono in questo metallo che due gradi di ossidazione : l' ossido uranoso e l' ossido uranico.

1.° *Ossido uranoso.* Il metodo più vantaggioso per prepararnelo consiste ad estrarlo dall' urano ossidulato nativo, il quale contiene, dietro l'esperienze di Arfvedson, molti altri metalli, come il piombo, il rame, il cobalto, lo zinco, il ferro, l'arsenico, ed inoltre dello zolfo; la più parte di questi corpi furono ritrovati, in maggiore o minor quantità, negli ossidi di urano esaminati prima di questo chimico. Secondo Arfvedson, si estrae l' ossido uranoso dal minerale precipitato col metodo seguente; disciogliesi il minerale nell' acqua regia, si decanta la dissoluzione dal residuo di zolfo e di ganga, e si fa passare una corrente di gas solfido idrico a traverso il liquore. Formasi allora un precipitato rosso bruno, ch' è una combinazione di solfido arsenico col solfuro rameico e col solfuro piombico (solfarseniato rameico e piombico); dopo la precipitazione totale del rame e del piombo, non si precipita più che solfuro di arsenico giallo. Si separa il precipitato, scacciasi il solfido idrico facendo bollire il liquore, e, col mezzo dell' acido nitrico, si fa passare il ferro allo stato di ossido ferrico. Si versa in seguito del-

l'ammoniaca caustica nel liquore, e il precipitato, formato di ossidi uranico, ferrico, cobaltico e zinchico, viene lavato, poi trattato con una dissoluzione allungata di carbonato ammonico, che lascia l'ossido ferrico, e discioglie gli altri ossidi. Si fa bollire la dissoluzione gialla, fino a che tutto il carbonato ammonico sia volatilizzato : gli ossidi si precipitano. Si lavano, si seccano, e dopo averli calcinati, si versa sopra di essi dell' acido idroclorico; quando più non rimane che una polvere finissima, di un grigio carico, raccogliesi questa sopra un feltro, e la si lava bene. La calcinazione del miscuglio degli ossidi e il metodo di trattarli coll' acido idroclorico sono facili a concepire; in fatto l' ossido uranico puro convertesi al fuoco in ossido uranoso; ma la porzione che è combinata con una base salificabile conserva il suo ossigeno, e forma una specie di sale, in cui l' ossido uranico fa l' ufficio di acido. L' ossido uranoso calcinato è all' incirca insolubile nell'acido idroclorico allungato, mentre l' ossido uranico e la base combinata con esso vi si disciolgono (1). L' ossido uranoso che ottiensi in questa maniera si discioglie, mediante il calore, nell' acido solforico concentrato. L' acido idroclorico concentrato ne discioglie pure una piccola quantità. L' acido nitrico lo discioglie facilmente con isviluppo di gas ossido nitrico, e lo trasforma in ossido uranico. Quando si versa dell' alcali caustico nella dissoluzione di un sale uranoso, si precipita un *idrato* uranoso grigio verdastro, che non tarda a divenire giallastro, e finisce col convertirsi totalmente in ossido uranico a scapito dell' aria. Talvolta questo idrato è bruno o anche porpora; io non deciderò se queste tinte provengano o no da una combinazione dei due ossidi fra loro. Se si riscalda il liquore contenente il precipitato d' idrato uranoso, questo acquista un colore più intenso, perde la sua acqua combinata, e diviene meno solubile negli acidi. Se si pre-

(1) Per estrarre l' ossido uranico puro da questa dissoluzione, conviene versarvi un eccesso d' ammoniaca, calcinare il precipitato che si forma, e trattarlo poscia coll' acido idroclorico.

cipita un sale uranoso col carbonato ammonico, il precipitato si ridiscioglie in un eccesso di carbonato, e il liquore diviene verde.

Dietro le sperienze di Arfvedson, l' ossido uranoso è formato di 96,443 parti di urano, e 3,557 di ossigeno, o 100 parti di metallo vi son combinate con 3,688 di ossigeno. Io ottenni esattamente lo stesso risultamento. Quest' ossido è adunque di tutte le basi salificabili conosciute fin oggi quella che contien meno di ossigeno. Fornisce co' flussi uno smalto nerissimo, di cui Frick si serve nella manifattura di porcellana a Berlino, per dipingere in nero sulla porcellana: sorpassa, per la purezza della sua tinta, tutti gli altri neri dicui si servono gli smaltatori.

2.° *Ossido uranico.* È giallo, ed incontrasi allo stato d' idrato in natura sebbene di rado. Non si è ancora pervenuto ad ottenerlo perfettamente puro; di maniera che sotto questa forma non è conosciuto. Se cercasi di precipitare un sale uranico con una base qualunque, l'ossido uranico si combina con questa base, e, quanto riguardasi come un idrato uranico, non è realmente che una combinazione salina nella quale l' ossido uranico agisce come acido. Il solo metodo per ottenere l'idrato uranico puro, consiste nel lavar l' idrato uranoso in uno spazio privato d' ossigeno, e lasciarlo in seguito ossidarsi all' aria. Secondo Chevreul, l'idrato uranico reagisce come un acido sulla carta di tornasole; ma azzurra la ematina (principio colorante del legno di campeggio), come fanno gli alcali. Viene decomposto dal calore; svolgesi dell' acqua e del gas ossigeno, e resta dell'ossido uranoso. Quando si precipita l' ossido uranico coll' ammoniaca caustica, il precipitato è un uranato ammonico, e fornisce, quando riscaldasi, dell' acqua carica di ammoniaca e del gas nitrogeno. Se si precipita l' ossido uranico con un alcali fisso, o se la dissoluzione dell'ossido contiene nel tempo stesso una terra od un ossido metallico, questi corpi si precipitano con esso, anche quando non sono d'altronde precipitabili dall'alcali. Le combinazioni dell'ossido uranico colla potassa, colla soda, colle terre alcaline, cogli ossidi di piombo, di cobalto, di nichelio, di zinco, sopportano

il calore rovente senza provar alterazione. L' uranato magnesico può venire riscaldato fino al rovente senza decomporsi; ma al rovente bianco, l' ossido uranico abbandona il suo ossigeno, e passa allo stato di ossido uranoso: la maggior parte degli uranati, i quali hanno per base un ossido metallico, sono nello stesso caso.

Arfvedson fece vedere che, quando si calcina l' uranato baritico, ferrico, piombico o rameico in una corrente di gas idrogeno, formasi dell'acqua, e la massa, raffreddata nel gas, ha la proprietà di pigliar fuoco, alla maniera di un piroforo energico, quando la si mette a contatto coll' aria. Dietro l'analisi che Arfvedson fece dell' uranato piombico calcinato nel gas idrogeno, questo sale sembra convertirsi in uranuro di piombo; e ciò dee pure certamente avvenire agli uranati a base di ossidi metallici, che sono facili a ripristinare. In una ripristinazione dell'uranato baritico da me intrapresa, io non ottenni una quantità d' acqua corrispondente all' ossigeno dell'ossido uranico e della barite, e, introdotta poi la massa ripristinata nell'acqua, essa non provò alcun cangiamento; l'acido idroclorico s' impadronì della barite, e lasciò l' urano metallico. Un' altra parte della stessa massa, esposta al contatto dell'aria, si riscaldò fino al punto di divenire rovente. Offrirò la spiegazione di questo fenomeno, parlando della ripristinazione del ferro col mezzo del gas idrogeno. La quantità di base, unita all'ossido uranico, è sovente variabilissima; ciò dipende perchè, quando si precipita la combinazione col mezzo dell' ammoniaca, formasi pure un uranato ammonico, la cui ammoniaca viene scacciata dall'azione del calore. Dietro alcuni miei saggi sull'uranato baritico e l'uranato potassico, l'ossigeno della base è, nelle combinazioni con eccesso di base, uguale alla metà dell' ossigeno dell' ossido uranico, e, nelle combinazioni neutre, uguale al terzo; sembra inoltre che le basi forti, per esempio la barite e l'ossido piombico, ritengano, al calore rovente, una quantità di ossido uranico che contenga sei volte più ossigeno che la base. Gli uranati alcalini e terrosi calcinati hanno un color arancio carico e bellissi-

mo, di un'intensità ancor maggiore nelle combinazioni con eccesso di base.

L'idrato uranico si discioglie nei carbonati alcalini, sovratutto nei bicarbonati, e, quando il liquore è concentrato, si depongono, dopo qualche tempo, dei cristalli di carbonato doppio, di colore citrino. È necessario che la soluzione nel carbonato ammonico sia assai diluita perchè non si formino più i cristalli, e quando abbiano preso origine, abbisogna una grande quantità del dissolvente per ridisciogllerli. Facendo bollire questa soluzione, l'ammoniaca si volatilizza, l'ossido uranico si precipita sotto forma di polvere granellosa di color giallo chiaro. Il precipitato contiene dell'ammoniaca e dell'acido carbonico, dei quali l'acqua non può spogliarlo. Se si prolunga d'avantaggio il lavacro, l'ossido uranico passa poco a poco attraverso il feltro, e forma un latte giallastro. Nelle analisi, è uopo adunque lavare quest'ossido con una soluzione di sale ammoniaco, il che non impedisce peraltro che si trovi mai sempre nel liquore qualche vestigio di ossido uranico, per cui, nelle sperienze analitiche, è molto difficile separarlo, senza perdita, dagli altri corpi. Quando si fanno roventare i cristalli che depongonsi da una soluzione di ossido uranico nel bicarbonato potassico, svolgesi dell'acido carbonico, la massa diviene d'un rosso color di mattone e l'acqua n'estrae una grande quantità di carbonato potassico, lasciando dell'uranato potassico. Allorchè questo si calcina in una corrente di gas idrogeno, si ottiene una combinazione di ossido uranoso e di idrato potassico, che punto non riscaldasi all'aria: l'acqua non estrae da essa che un poco di potassa, gli acidi disciolgono l'alcali, e lasciano dell'ossido uranoso talmente diviso che passa attraverso il feltro.

L'ossido uranico si combina agli acidi, e forma con essi dei sali di color giallo citrino, che difficilmente si ottengono neutri. Al pari di tutti gli ossidi che fanno l'ufficio di acido ed ugualmente quello di base, l'ossido uranico forma dei sali doppi di particolare bellez-

za. I sali semplici perdono il loro acido al fuoco, i sali doppi lo ritengono molto più fortemente.

Studiando la composizione dell'ossido uranico, Arfvedson trovò, in alcune esperienze, che il rapporto dell'ossigeno dell'ossido uranico a quello dell'ossido uranoso, era : : 2 : 3; in altre esperienze, : : 3 : 5; egli riguarda il primo risultato come il più verisimile. Le mie proprie esperienze a tal proposito mi diedero dei risultati che si avvicinano sì all'uno che all'altro di questi rapporti; la più parte si accordano colla proporzione 2 : 3, il che pure corrisponde alla capacità di saturazione dell'ossido uranico, come acido. Dietro ciò, l'ossido uranico è composto di 94,76 parti di urano e 5,24 di ossigeno, e 100 parti di metallo vi sono combinate con 5,529 di ossigeno, cioè con una volta mezzo più ossigeno che nell'ossido uranoso.

Solfuro di urano. L'urano ha pochissima affinità per lo zolfo. Klaproth e Bucholz tentarono di ottenere il solfuro di urano calcinando l'ossido uranico col solfo. Svolgesi del gas acido solforoso, ed il residuo non è che ossido uranoso. Arfvedson fece passare una corrente di gas solfido idrico sull'ossido uranoso contenuto in un tubo di vetro, riscaldato rovente. Si svolse dell'acqua, dell'acido solforoso, e l'urano fu ridotto allo stato metallico. La causa della non riuscita sembra dipendere da ciò, che il solfo e l'idrogeno contribuiscono ambidue a ripristinare l'ossido uranoso, e che quindi l'urano metallico non ha il potere di decomporre il gas solfido idrico. H. Rose fece passare dei vapori di solfido carbonico sull'ossido uranoso, esposto, in un tubo di porcellana, ad un forte calore rovente; pervenne a tal modo ad ottenere un solfuro d'urano, di color grigio plumbeo quasi nero, che stropicciato lasciava un vestigio metallico grigio. Al fuoco, questo solfuro brucia e convertesi in ossido uranoso; l'acido idroclorico lo intacca assai poco; ma l'acido nitrico lo discioglie, anche a freddo, lasciando del solfo. Erasi preteso che il solfuro di urano, preparato per via umida, avesse il color bruno

del cioccolato: questo è un errore, poichè ciò non avviene, come ho già dimostrato superiormente, se non quando la soluzione contiene dell' arsenico, del rame o del piombo. Quando n' è priva, i solfoidrati precipitano un solfuro di urano nero; quando si aggiunge un eccesso del precipitante, piccola quantità del solfuro si ridiscioglie, ed il liquore acquista una tinta bruna carica, divenendo finalmente opaco. Se si lava il precipitato sopra un feltro, l' acqua di lavacro ne discioglie un poco, e prende una tinta bruna carica; se, prima che siasi completamente lavato, si espone ancor umido all' aria, e lo si lasci lungo tempo, evitando che si disecchi, diviene poco a poco giallo, ed acquista, dopo alcune settimane, una tinta arancia. Ottiensi la stessa combinazione diluendo nell' acqua l' idrato uranico contenente dell' alcali, e facendo passare lentamente attraverso il liquore una corrente di gas solfido idrico, mescendo incessantemente, ed arrestando l' operazione quando il colore acquistò l' intensità conveniente. Se l' azione del solfido idrico non viene sospesa al tempo dovuto, l' ossido convertesi totalmente in solfuro e diviene nero. Questo composto sembra essere un ossisolfuro, cioè una combinazione di solfuro di urano, e di ossido uranico. Sottomesso all' azione del calore, fornisce acido solforoso, acqua ed ossido uranoso. L' acido idroclorico lo discioglie con isviluppo di gas solfido idrico, lasciando del solfo. Lavando bene e diseccando il solfuro di urano, preparato per via umida, si ottiene una massa nera, agglomerata e dura, che non contiene punto di solfo, e consiste in un intimo miscuglio di solfo e di ossido uranoso. Quando si mette questa massa in digestione nell' acido idroclorico, l' ossido uranoso si discioglie poco a poco senza sviluppo di gas, producendo un liquor verde, e rimane il solfo sotto forma di leggeri fiocchi.

Non si conoscono ancora combinazioni dell' urano col fosforo, col carbonio, col boro e coll' idrogeno.

Il *potassio* ripristina l' ossido uranoso, e con esso forma una le-

ga che s' infiamma spontaneamente all'aria. Ho già indicato come devesi procedere per ottenere simili leghe, ripristinando gli uranati metallici col mezzo del gas idrogeno. Tutti questi composti, quelli almeno esaminati fino ad oggi, sono piroforici.

11. *Del Bismuto.*

Il bismuto era già conosciuto dagli antichi che lo confondevano sovente col piombo e collo stagno. Stahl e Dufay dimostrarono i primi, ch'esso era un metallo particolare ben distinto da tutti gli altri. Trovasi quasi sempre allo stato nativo; talvolta la natura ce l'offre combinato collo zolfo; è rarissimamente ossidato. Quasi sempre lo si estrae dalle miniere di bismuto nativo esistenti in Sassonia, in Boemia, ed in Transilvania. A tal oggetto, si riveste la miniera di carbone o di legno, che si accende; il metallo si fonde e si raccoglie in una cavità praticata sotto il fornello. Nel 1770, mentre tentavasi di scoprire de'metalli a Gregersklack presso il Bispberg nella provincia di Dalarne, e col mezzo del fuoco si fece saltar in aria la roccia, ne colò una quantità considerabile di bismuto fuso. Rintracciatosi poi questo metallo, nel medesimo luogo, non si trovò che qualche pezzo per le collezioni mineralogiche. Il bismuto, che si trae colla fusione dalla sua ganga, trovasi in commercio ad un prezzo poco elevato, a confronto della sua rarità in natura. In questo stato esso però non è puro, e contiene del ferro, dell'arsenico e forse altri metalli. Per purificarlo si discioglie nell'acido nitrico; si mesce la soluzione limpida coll'acqua, la quale precipita il bismuto e ritiene gli altri metalli; si disecca il precipitato; si mesce con un poco di flusso nero, e lo si ripristina, a dolce calore, in un crogiuolo, al cui fondo il metallo si riunisce in un bottone. Chaudet indica il seguente metodo: si fonde il bismuto venale in un testo o in una coppella simile a quelle che adopransi ordinariamente nella coppellazione dell'argento; il metallo si ossida e viene assorbito dal testo. Mescen-

do poi la materia del testo con due parti di flusso nero, e riscaldando il miscuglio, il bismuto si ripristina. Ripetendo l'operazione una seconda volta, si ottiene il bismuto abbastanza puro.

Il bismuto è bianco, e molto rassomiglia all' antimonio; ma trae un poco al rosso, e la sua tessitura presenta una cristallizzazione più manifesta. Ha molto splendore, si spezza facilissimamente, e facilmente si polverizza. Chaudet peraltro pretende che allo stato di perfetta purezza possegga una certa flessibilità. Un piccolo cilindro di bismuto, di un decimo di pollice di diametro, sostiene, secondo Muschembroeck, un peso di circa quarantaotto libbre. Questo metallo ha molta tendenza a cristallizzarsi. Lo si ottiene assai facilmente allo stato cristallino, facendone fondere una certa quantità, per esempio, due libbre, in un crogiuolo di argilla, circondato di sabbia e posto in un altro crogiuolo più grande, e lasciandolo poi raffreddare; il raffreddamento avviene lentamente, per la spessezza dei corpi da cui è circondato. Quando il metallo diviene solido agli orli e alla superficie, si apre un buco nella crosta, e si decanta la parte ancor liquida. Raffreddato il crogiu olo, lo si percuote sottosopra per far cadere la massa metallica, la quale si rompe in due. Trovasi l' interno di essa smaltato di cristallizzazioni sovraposte a modo di gradini e piramidali, perfettamente somiglianti ai cristalli di sal marino. La forma primitiva del bismuto, al pari di quella della più parte dei metalli, è l' ottaedro regolare. Il suo peso specifico è 9, 83; ma, percuotendolo col martello con una certa precauzione, si può comprimerlo a segno che arrivi a 9,8827. E' più fusibile del piombo, e si fonde, secondo Creighton, a + 246°. Fuso che sia, si raffredda fino a + 242 $\frac{1}{4}$ gradi prima di solidificarsi. Ad un' alta temperatura si volatilizza, e si può distillarlo in vasi chiusi; allora si sublima in cristalli fogliati.

Ossidi di bismuto. Il bismuto si combina facilmente coll' ossigeno e forma con esso due ossidi.

1.° *Sottossido di bismuto.* Quando il bismuto, finamente pol-

verizzato, rimane esposto all' aria, cangia poco a poco di colore, e si converte in sottossido bruno rossastro. Ottiensi ugualmente questo sottossido, facendo fondere il metallo ad un mite calore a contatto dell' aria. Questo sottossido fu poco esaminato. Facendo fondere il bismuto col surfosfato sodico alla fiamma del cannello, sopra un pezzo di carbone, e riscaldandolo poi al fuoco di ripristinazione, ottiensi un vetro limpido, che acquista un color nero col raffreddamento. Questo fenomeno ricorda, prescindendo dal colore, l'azione esercitata dall'ossido rameoso nelle stesse circostanze, e sembra indicare che il sottossido di bismuto forma dei sali almeno per via secca.

2.° *Ossido bismutico.* Quando si riscalda il bismuto fino al rovente bianco, piglia foco e brucia con una piccola fiamma azzurra, appena visibile: il metallo, ridotto allo stato di gas, si ossida, e depone un ossido bismutico, sotto forma di polvere gialla. Il bismuto a nessuna temperatura viene ossidato dai vapori dell' acqua. Il miglior mezzo per ottenere l' ossido bismutico, consiste nel disciogliere il metallo coll'acido nitrico, precipitarne la soluzione coll'acqua e calcinare il precipitato. L'ossido così ottenuto è di un giallo di paglia, e si fonde, con un forte calore, in un vetro opaco, bruno carico o nero; questo vetro diviene, col raffreddamento, meno opaco ed infine giallo; fuso colla silice, colla allumina o cogli ossidi metallici, esso li discioglie facilmente. Il peso specifico dell' ossido fuso è 8,211. L'ossido precipitato coll'acqua ritiene dell'acido nitrico. La potassa e la soda caustica ne lo spogliano, e lo convertono in idrato. Non è solubile in un eccesso di alcali caustico; il carbonato ammonico lo discioglie in piccola quantità.

Secondo Lagerhjelm, 100 parti di metallo si combinano con 11,275 di ossigeno per produrre l' ossido bismutico, per guisa che esso è composto di 89,87 parti di bismuto e 10, 13 di ossigeno.

Solfuro di bismuto. Il bismuto si combina facilmente col solfo; la combinazione ha un poco di splendore metallico, una tessitura cri-

stallina, ed è pochissimo fusibile. La sua densità è 7, 501. Trovasi questo solfuro allo stato cristallizzato a Riddarhyttan, nel Westmanland, e in altri luoghi. Secondo Lagerhjelm, esso è composto di 100 parti di bismuto e 22, 52 di solfo, ossia di 81, 51 del primo e 18, 49 del secondo. Lagerhjelm trovò, che il solfuro di bismuto si discioglie colla fusione in tutte le proporzioni nel bismuto puro. L' ossido bismutico, e parimenti i sali di bismuto vengono convertiti in solfuro dal solfido idrico. Il solfuro così prodotto è nero.

Il bismuto ha pochissima affinità pel fosforo. Facendo cadere il fosforo sul bismuto fuso in un matraccio di vetro, il fosforo si sublima, senza combinarsi col metallo, il quale non ne ritiene che qualche vestigio. Se, al contrario, si fa giungere il gas fosfuro di idrogeno in una dissoluzione di nitrato bismutico, si precipita un fosfuro di bismuto nero. Sottomesso alla distillazione, questo fosfuro abbandona interamente il fosforo, e lascia il bismuto per residuo.

Non si conosce per anco combinazione del bismuto col carbonio.

Secondo Ruhland, il bismuto si combina coll' *idrogeno,* quando adoprasi il bismuto come conduttore negativo, per decomporre l'acqua mediante la pila voltaica. La superficie del metallo si annerisce, e formasi un idruro di bismuto in dendriti nere.

Leghe di bismuto. Il bismuto si unisce facilmente ai metalli, e sovente contribuisce alla fusibilità della lega.

Si combina facilmente coi radicali degli alcali, facendolo fondere con essi. L' acqua discioglie il metallo alcalino con isviluppo di gas idrogeno, e lascia il bismuto allo stato polveroso. Vauquelin trovò, che calcinando il bismuto col surtartrato potassico, come ho già detto parlando dell' antimonio, si ottiene una lega di bismuto e di potassio. Serullas ripetè queste sperienze, e provò che il sale sodico si comporta allo stesso modo.

Il bismuto si unisce facilmente al *selenio* con un debole sviluppo

di luce. La lega è liquida al calor rovente, ed ha una superficie specchiante. Dopo il raffreddamento, si presenta sotto forma di una massa brillante, di color bianco argentino, la cui spezzatura è moltissimo cristallina.

Il bismuto non ha maggior affinità per l' arsenico che pel fosforo: sottomettendo la lega dei due metalli al calore si può scacciarne l' arsenico, e, secondo Bergman, il residuo di bismuto fuso non contiene che $\frac{1}{15}$ di arsenico. Ottiensi questo arseniuro, per via umida, quando si decompone un sale bismutico col gas arseniuro triidrico; ma questo composto non resiste alla distillazione.

Il bismuto forma col *tunsteno* una massa porosa, spezzabile, di aspetto semimetallico e di colore brunastro.

Si allega in ogni proporzione all'*antimonio* e al *telluro*. Trovasi, nel regno minerale, una combinazione di telluro e di bismuto, che contiene pure un poco di selenio; ma essa è rarissima. Si è trovata in Ungheria e in Norvegia.

Il bismuto si combina con l' *oro*, il *platino*, il *palladio* ed il *rodio*. Le leghe sono spezzabili. Ne ho già parlato nella storia di ciascuno di questi metalli.

La lega di *argento* e di bismuto è cruda; si è proposto di adoperarla, invece della lega di piombo e di argento, per affinare l'argento colla coppellazione. Chaudet trovò che il bismuto è preferibile al piombo, perchè si può adoperarlo in minor quantità, poichè il suo ossido fuso cola maggiormente, e più facilmente penetra nella coppella, finalmente perchè l' operazione progredisce con maggior rapidità. La quantità di bismuto necessaria per la coppellazione, sta, a quella del piombo, in ragione inversa delle loro capacità di saturazione, vale a dire : : 7, 7 : 11, 2. Con questo dato si può calcolare la proporzione di bismuto dietro la proporzione di piombo; ma il bismuto, indipentemente dal suo prezzo più elevato, ha l' inconveniente di entrare in ebollizione e di *far roccia*, quando la coppellazione esige un forte calore. Sovente l' argento coppellato con

questo mezzo non acquista la forma di bottone ritondato, e non è raro ch' esso aderisca alla coppella, il cui colore diviene molto più carico che quando adoprasi il piombo. Estraendo l' argento dalla galena che trovasi nella miniera di rame di Fahlun, è avvenuto talvolta che l' argento rappigliavasi verso il fine dell' operazione, e produceva un' escrescenza di forma somigliante a quella del cavolo fiore, per cui bisognava coppellarlo con una nuova quantità di piombo: si osservò che, in tal caso, l' argento penetrava ugualmente nella coppella. Avendo io esaminato un campione dell' argento rappigliatosi come dicemmo, trovai ch' esso conteneva del bismuto.

Il bismuto forma col *mercurio* un amalgama liquidissimo. Facendo fondere il bismuto con un peso uguale di mercurio, e lasciando lentamente raffreddare il miscuglio, si ottengono de' cristalli ottaedrici. Non si è esaminato se questi cristalli sieno di solo bismuto, oppure un amalgama di bismuto.

Il bismuto allegato al rame produce una lega di color rosso pallido, spezzabile.

Adoprasi il bismuto nelle arti per preparare differenti leghe fusibili, che si adoprano per saldature, o per ottenere degli impronti. In medicina adoprasi il sottonitrato e il carbonato bismutici come possenti vermifughi e calmanti.

12. *Dello stagno.*

Lo stagno è uno dei metalli più anticamente conosciuti. Nè è fatta già menzione nei libri di Mosè. In Europa lo si trae dall' Inghilterra, dall' Allemagna, dalla Boemia, dall' Ungheria, e fuori di Europa, dall' isola di Banca, dalla penisola di Malacca, dal Chilì e dal Messico. Malacca fornisce lo stagno più puro, e Cornovailles, in Inghilterra, ne produce in maggior copia. Di rado lo si trova in combinazione collo zolfo. Quasi sempre incontrasi allo stato di os-

sido stagnico, più o meno puro. Si trovò anche quest'ossido in Isvezia, per esempio a Finbo nelle vicinanze di Fahlun, e nella miniera di ferro di Utö (Outeu), ma in sì piccola quantità da non offrire che dei saggiuoli per le collezioni di mineralogia.

L' ossido stagnico è la miniera di stagno più comune; non incontrasi che nei terreni primitivi in compagnia dell' arsenico, del tunsteno, dell'antimonio, del rame e dello zinco, che alterano la purezza dello stagno quando si mescola con esso, dopo essere stati ripristinati nel corso delle operazioni cui si assogetta la miniera per estrarne lo stagno. In Cornovailles, lo stagno trovasi in filoni nei terreni primitivi, ed in particolari deposizioni nei terreni di transizione. Nell' ultimo caso, l' ossido stagnico si presenta allo stato di grani ritondati più o meno voluminosi, che formano insieme uno strato ricoperto di argilla e di ciottoli ruotolati. Quest' ossido fu visibilmente sollevato dal suo posto primitivo dal corso dell' acqua, e ritondato sugli angoli pel movimento impressogli dall' acqua stessa; venne con ciò sbarazzato dalle materie metalliche meno dure, le quali più facilmente stritolate furono trasportate dall' acqua. Esso è dunque perfettamente scevro di materie straniere, e fornisce lo stagno più puro per la semplice ripristinazione col carbone di legna; questa operazione si pratica in fornelli particolari, somiglianti a quelli che adopransi in Isvezia per l' estrazione del rame. Questo minerale è chiamato in Inghilterra *streamtin*. Esso produce da 65 a 75 per 100 di stagno. Quello che si ritrae dalle miniere, bisogna sbarazzarlo, acciaccandolo e lavandolo, dalla ganga aderente, poi arrostirlo per iscacciare il solfo, l' arsenico ed una parte di antimonio; dopo ciò lo si ripristina in fornelli particolari mediante il carbon fossile. Lo stagno che si ottiene colla prima fusione si sottomette alla liquazione, a cui si procede in un fornello di riverbero, mediante un leggero calore. Lo stagno puro fondesi il primo, e si separa da una combinazione meno fusibile di stagno, rame, arsenico, ferro ed antimonio. Lo stagno così ottenuto chia-

masi in Inghilterra *common grain-tin.* Il residuo si fonde e produce lo stagno detto in inglese *ordinary-tin.* Il *grain-tin* consumasi in gran parte nella stessa Inghilterra, e le specie meno pure sono quelle che si mettono ordinariamente in commercio. Lo stagno di Malacca viene stimato quanto il *grain-tin* degli Inglesi; al contrario, quello che si trae dall' Allemagna è sempre della qualità dell' *ordinary-tin* degli Inglesi (1).

Lo stagno puro è di un bianco argentino, mollissimo e malleabilissimo, per cui si può ridurlo in fogli di $\frac{1}{1000}$ di pollice di spessezza,

(1) Lo stagno di commercio è sovente mescolato con molti altri metalli, sia per frode, sia per effetto del metodo di estrazione; in questo stato, esso é improprio a certi usi, per cui è utilissimo poter distinguere lo stagno puro da quello che non lo è, tanto più che il bollo è sovente falso. Vauquelin indica i seguenti caratteri: lo stagno puro è di un bianco argentino; se trae all' azzurro od al grigio, contiene del rame, del piombo, del ferro o dell' antimonio. L' arsenico lo rende più bianco, ma nel tempo stesso più duro. Lo stagno puro fa udire, quando si piega, uno strido forte ed unico; mentre lo strido dello stagno impuro è debole e si ripete rapidamente, al quale carattere si riconosce sovrattutto l'esistenza del piombo e del rame. Se si taglia un pezzo di stagno per metà, e si rompa il rimanente piegandolo più volte in senso inverso, esso allungasi nello spezzarsi quando è puro, e le superficie della spezzatura, che terminano in punta, hanno un colore d' un bianco sporco, ed una apparenza polposa e molle. Il piombo, il rame ed il ferro rendono lo stagno più spezzabile, e la di lui spezzatura è grigia e granellosa. Uno dei metodi più sicuri e più facili per riconoscere la purezza dello stagno, è quello di fonderlo e colarlo sotto forma di un disco piatto, in uno stampo di pietra o di metallo. Se è puro, la sua superficie è polita, e come amalgamata; se contiene del rame, del piombo o del ferro, la sua superficie è di un bianco appannato con macchie ancor più appannate, che annunziano un principio di cristallizzazione. Per conoscere quali sieno i metalli stranieri che lo stagno contiene, lo si discioglie nell'acido idroclorico; se lascia deporre dei fiocchi bruni, esso contiene dell' arsenico. Se la dissoluzione dello stagno nell' acqua regia viene precipitata in bianco dal prussiato di potassa, quest' è una prova che lo stagno è puro; un precipitato azzurro indica l' esistenza del ferro; un precipitato porpora, quella del rame; un precipitato azzurro violaceo, quella del ferro e del rame. Un precipitato prodotto dal solfato sodico annunzia l' esistenza del piombo.

ed anche meno; questi fogli servono per gli specchi. Esso fa udire quando si piega uno strido particolare che dicesi *strido dello stagno*, il quale proviene perchè la coesione che riunisce le sue molecole è distrutta. Questa circostanza fa che lo stagno passato alla trafila, è spezzabilissimo, e che un filo di un quindicesimo di pollice di diametro non può sostenere più di 31 libbra. Quando si piega lo stagno o si strofina, esso diffonde un odore particolare, di cui i diti restano sovente impregnati per lungo tempo. Il suo peso specifico è 7,285, e 7,293 dopo essere stato laminato (1). In generale esso è tanto più leggero ch'è maggiore la sua purezza. Il peso specifico dello stagno venale varia fra 7,56 e 7,6. Esso ha inoltre la proprietà di produrre, combinandosi con altri metalli più pesanti di lui, delle leghe, la cui densità è maggiore di quella del metallo più denso. Lo stagno si fonde, secondo Creighton, a + 228 gradi; ma, fuso che sia, si può raffreddarlo fino a + 225 gradi e mezzo prima che cominci a rappigliarsi, ed allora la temperatura tosto riascende a + 228 gradi; con un lento raffreddamento, esso cristallizza con irregolarità. Ad un' altissima temperatura si volatilizza lentamente.

Ossidi di stagno. Lo stagno si combina facilmente coll' ossigeno. Si discioglie negli acidi solforico ed idroclorico con isviluppo di gas idrogeno; la soluzione peraltro si effettua lentamente, e soltanto quando gli acidi hanno un certo grado di concentrazione. Facendolo digerire con una soluzione di potassa o di soda caustica, vi si discioglie, a cagione dell' affinità dei suoi ossidi per gli alcali. Alla temperatura ordinaria, lo stagno si conserva lungamente senza alterazione; ma, a lungo andare, il suo colore diviene più appannato, e piglia una tinta giallastra ed una superficie iridiscente, il che sembra dipendere da un cominciamento di ossidazione. Se si riscalda lo stagno fino al punto di fusione, e si mantenga riscaldato per qualche tempo, si copre d'una pellicola di color grigio ci-

(1) Herapath pretende che la densità dello stagno puro non aumenti per l'azione del martello.

nereo, che riflette, dopo il raffreddamento, i colori dell'iride, e che, se l'esperienza si è fatta sullo stagno in fogli, consiste per la maggior parte in stagno metallico coperto d'una pellicola estremamente sottile di ossido stagnoso. Quando lo stagno si fonde, senza essere all'aria libera, avviene sovente che ampie estensioni della sua superficie acquistano un color giallo d'oro, come se fossero state dorate; il che proviene probabilmente dalla stessa pellicola di ossido stagnoso, nel suo maggior stato di tenuità. A temperatura ancor più elevata, l'ossido di stagno grigio diviene bianco, e produce una polvere di un grigio biancastro detta *potée*. Per l'effetto di un fortissimo calore, lo stagno s'infiamma, brucia come l'antimonio, e si converte in ossido stagnico bianco che si sublima. Se si mette un poco di stagno sopra un pezzo di carbone, e si riscaldi al fuoco di ripristinazione del cannello finchè giunga al rosso bianco, e si getti rapidamente il globulo ardente in terra o sopra un foglio di carta i cui orli sieno rilevati, esso dividesi in un gran numero di globuli più piccoli, che bruciano con una luce bianchissima, e saltellano per alcuni istanti. Questo fenomeno offre uno spettacolo molto piacente.

Lo stagno decompone l'acqua, mediante un forte calore rovente, svolge del gas idrogeno e si trasforma in ossido stagnoso.

Si conoscono due gradi di ossidazione dello stagno; l'ossido stagnoso e l'ossido stagnico.

1.° *Ossido stagnoso.* Si forma sì a spese dell'aria, quando si espone lo stagno ad un calore poco elevato, sì a spese dell'acqua, quando si discioglie questo metallo nell'acido solforico. Per preparare l'ossido stagnoso puro, si discioglie lo stagno nell'acido idroclorico concentrato finchè siasi saturato perfettamente; poi si precipita la soluzione col carbonato potassico. Si raccoglie il precipitato sopra un feltro; si lava bene con acqua tepida, poi se ne spreme il liquido, si disecca il residuo ad un calore che non ecceda gli 80 gradi. Ottiensi così una polvere bianca, che è un *idrato stagnoso*, la quale non con-

tiene la menoma traccia di acido carbonico. S'introduce questa polvere in una piccola storta di vetro, la quale deve essere riempiuta fino al collo, e nella quale si fanno arrivare del gas idrogeno o del gas acido carbonico, per iscacciarne l'aria; la storta si adatta ad un piccolo recipiente pieno dello stesso gas. Si riscalda l'idrato stagnoso fino al rovente; distilla dell'acqua, e resta nella storta una polvere nera, che è l'ossido stagnoso. Se si ritrae questa polvere, e la si trituri, acquista un colore più chiaro, composto di grigio, di verde e di bruno. Il suo peso specifico è 6,666. Essa non si altera punto all'aria secca; ma quando si mette all'aria libera in contatto con un corpo acceso, per esempio, se vi si fa cadere la scintilla di un acciarino, essa piglia fuoco, brucia con molta intensità, sparge una piccola quantità di fumo bianco, e si converte in ossido stagnico bianco. Lo stesso idrato stagnoso piglia fuoco; quando si mette nella fiamma d'una candela, e continua a bruciare come l'esca, ma meno vivacemente che l'ossido stagnoso anidro. L'ossido stagnoso si discioglie senza effervescenza negli acidi, e più facilmente quando trovasi allo stato d'idrato, che dopo essere stato calcinato. Facendo bollire l'idrato stagnoso nell'acqua, si decompone e si trasforma in una polvere nera, che è ossido stagnoso; questa polvere si ossida lentissimamente lasciata nell'acqua, ed acquista un colore più chiaro. L'ossido stagnoso viene disciolto dalla potassa e dalla soda caustiche; ma col tempo la soluzione si decompone, deponesi dello stagno, ed allora contiene una combinazione di ossido stagnico e di potassa.

L'ossido stagnoso è formato di 88,03 parti di stagno e di 11,97 di ossigeno, ossia 100 parti del primo e 13,6 del secondo.

2.° *Ossido stagnico.* Si può ottenerlo con diversi metodi, e secondo il modo di preparazione adopratosi esso diversifica, non solo nei suoi caratteri esterni, ma eziandio nelle sue chimiche proprietà. La natura ci offre l'ossido stagnico puro e quasi sempre in cristalli, i quali sono, ora d'un bruno giallastro, ora di un bruno carico quasi nero, e contengono piccola quantità di ossido ferroso e di ossido

manganoso. Quèsti cristalli non si disciolgono negli acidi che dopo essere stati calcinati con un alcali.

Ecco i metodi che adopransi ordinariamente a preparare l'ossido stagnico:

1.° Si fa digerire lo stagno puro nell' acido nitrico, il quale trasforma il metallo in ossido stagnico bianco, per nulla solubile nell'acido; si lava finchè il liquore non contenga più acido. Quest'ossido si presenta, dopo la diseccazione, sotto forma d'una polvere bianca, il cui peso specifico è 4,933; esso arrossa la carta di tornasole umida sulla quale si stende, e, sottomesso alla distillazione, dà 11 per 100 di acqua pura. L' ossido che rimane dopo la separazione dell'acqua, è di calor carico, e piglia col raffreddamento una tinta giallastra chiara; calcinato che sia, esso è ugualmente insolubile, per via secca, che l'ossido naturale. Il suo peso specifico è 6,64; quello dell'ossido naturale cristallizzato è di 6,92 a 6,96.

2.° Quando si mesce la limaglia di stagno, od un amalgama di stagno ridotto in polvere fina, con tre a quattro volte il suo peso di ossido mercurico, e si distilli il miscuglio in una storta, si ottiene del mercurio sotto forma metallica, e rimane nella storta dell'ossido stagnico, di color bianco, e che del resto è affatto simile al precedente rapporto alle sue proprietà ed alla sua composizione. Si ottiene questo medesimo ossido trattando coll'acqua regia il precipitato porpora di cassius prima calcinato : in questo caso, il solo oro disciogliesi.

3.° Quando si discioglie nell' acqua il cloruro stagnico fumante (liquore fumante di *Libavius*), del quale farò conoscere la preparazione trattando dei sali, e si precipita la soluzione colla potassa caustica, si ottiene una massa gelatinosa, che rimane bianca dopo la diseccazione, somiglia a piccoli pezzi di vetro, arrossa la carta di tornasole umida, e diviene, colla calcinazione, gialla e insolubile negli acidi. Questa massa è di color carico, finchè è calda; raffreddandosi, diviene prima bruna, poi rossa e finalmente gialla.

Quando soggiacque all' azione del calore, essa è insolubile per via umida.

L'ossido stagnico, preparato col mezzo dell'acido nitrico, è dotato di proprietà che non possede l'ossido precipitato dal cloruro stagnico con un alcali, per esempio coll'ammoniaca. Ciò fu cagione che, per qualche tempo, ho riguardato quest' ossido come un grado di ossidazione meno elevato. Simili differenze nelle proprietà chimiche di corpi composti degli stessi elementi, nelle stesse proporzioni, meritano di fissar l'attenzione: io passo dunque ad esporne le più essenziali.

Ossido stagnico preparato coll' acido nitrico.	*Ossido stagnico precipitato dal cloruro stagnico.*
Non si discioglie nell' acido nitrico, nemmeno dopo essere stato trattato coll' ammoniaca.	Essendo ancor umido si discioglie nell'acido nitrico, al punto che il liquore acquista un sapore astringente. La soluzione depone poco a poco dell' ossido stagnico in grumi gelatinosi, e si coagula, quando si riscalda fino a + 50 gradi. Se vi si aggiunge del nitrato ammonico, resta limpida all' ordinaria temperatura dell'atmosfera. Se si tratta l'ossido precipitato mediante il calore, prima coll' ammoniaca, poi coll'acido nitrico, esso si discioglie.
Non è solubile nell'acido solforico, nemmeno concentrato; ma ritiene di quest' acido in combinazione, si gonfia, e diviene gial-	Si discioglie nell' acido solforico anche diluito. La soluzione non presenta alcun precipitato, quando la si fa bollire.

lastro. L'acqua poi lo priva dell'acido.

Non si discioglie quasi nulla nell'acido idroclorico, ma forma seco lui un sale insolubile in un eccesso di acido. Quando si decanta l'acido, e si lava il residuo con un poco di acqua, esso si discioglie dipoi nell'acqua pura; ma si precipita dalla dissoluzione, quando vi si aggiunge dell'acido idroclorico. Esso si ridiscioglie nell'acqua, allorchè si decanta l'acido libero. Facendo bollire la soluzione acquosa l'ossido si precipita; se il liquore era concentrato, si coagula come il bianco d'ovo.

Si discioglie facilmente nell'acido idroclorico, e non è precipitato dalla soluzione per un eccesso di acido. Il liquore rimane limpido quando si fa bollire. Avviene lo stesso se, dopo aver disciolto l'ossido nell'acido nitrico, e averlo precipitato dalla soluzione mediante il calore, lo si discioglie nell'acido idroclorico. Il cloruro stagnico può mescersi in ogni proporzione coll'acido idroclorico, senza essere precipitato; se si aggiunge un leggero eccesso di acido nel miscuglio coll'acqua, e si faccia bollire il liquore, esso rimane limpido, e non soggiace ad alcun cangiamento.

L'ossido stagnico in questi diversi stati si discioglie nei carbonati, ugualmente che negli idrati alcalini, e, quando esso è precipitato da queste soluzioni con un acido, è fornito delle stesse proprietà ch'esso avea prima di essere disciolto. Si può dunque farlo passare dalla combinazione cogli alcali alla combinazione cogli acidi, e reciprocamente, senza che le proprietà che possede, per effetto del metodo di preparazione, sieno alterate. Questa circostanza conduce da prima a supporre che le due modificazioni differiscano l'una dall'altra, per la loro composizione, poichè esse sembrano costituire due basi salificabili differenti; ma, oltrecchè l'analisi esatta del cloruro stagnico fece vedere che l'ossido precipitato di que-

sto sale contiene la medesima quantità di ossigeno di quello che venne preparato col mezzo dell' acido nitrico, si può convertire l'ultimo nel primo mescendolo, e stillandolo coll' acido idroclorico concentrato. Distilla da principio un' acqua acida nel recipiente, poi un cloruro stagnico contenente dell' acqua, dal quale si può precipitare dell' ossido stagnico allo stato dell'altra modificazione; rimane nella storta una porzione di ossido stagnico, combinato con dell' acido idroclorico, che conserva la sua modificazione primitiva. La calcinazione colla potassa caustica riconduce pure l' ossido stagnico alla modificazione dell' ossido che venne precipitato dal cloruro stagnico. Reciprocamente, si possono comunicare all'ossido proveniente dal cloruro le medesime proprietà che possede quello preparato coll' acido nitrico, mescendo del cloruro stagnico con un poco di acqua, e facendo digerire il miscuglio coll' acido nitrico; si precipita allora, a proporzione che l'acqua si evapora, un cloruro stagnico le cui proprietà sono cangiate. Lo stesso avviene anche quando si discioglie lo stagno nell' acqua regia contenente un grande eccesso di acido nitrico.

L' ossido stagnico fa l' ufficio, verso le basi salificabili, di un acido debole: io non conosco alcuna differenza tra i composti che risultano dall' unione delle basi coll' ossido stagnico nell'uno o nell' altro di questi due stati; ma è facile scoprire sotto quale modificazione si trovi in questi sali versandovi, dell' acido solforico, nitrico o idroclorico che discioglie l' ossido stagnico ugualmente bene che la base, se l'ossido si trova nella modificazione prodotta dal cloruro; mentre, nel caso opposto, esso lascia l' ossido stagnico. Se, dopo avere ben lavato l' ossido stagnico trattato coll' acido nitrico, si mette a digerire, per qualché tempo, colla lisciva di potassa caustica, questa discioglie molto ossido stagnico, e se si evapora la soluzione fino a consistenza di sciloppo, essa depone dei piccoli cristalli granellosi e bianchi, la cui composizione quantitativa non è per anco conosciuta. La soluzione dell' ossido stagnico nella potas-

sa caustica produce coll'alcoole, un precipitato bianco, ch'è un sur-stagnato potassico.

Se si fa bollire una soluzione diluita di potassa coll' idrato stagnico, finch' essa più non ne disciolga, si ottiene un liquido che, dopo essersi schiarito, è d' un giallo carico, veduto per trasparenza, e d' un bianco azzurrastro e opalino, veduto per riflessione. In questa soluzione, una parte di potassa può contenere sedici parti di ossido stagnico; evaporandola, forma una gelatina, che si disecca lentamente, e produce una massa di color giallo carico, solubile nell' acqua. Riscaldando questa massa fino al rovente, l'ossido stagnico si separa in gran parte dalla potassa, diviene giallo, insolubile; versando dell' acqua sul residuo, essa discioglie la potassa con una piccola quantità di ossido. Bisogna allora calcinare l'ossido con maggior quantità di potassa, per restituirgli la sua solubilità per via umida. Il carbonato potassico discioglie l' idrato stagnico, ma in tal modo che, quando lo si versa su questo, l'ossido si combina colla potassa senza che la combinazione si disciolga nel liquore alcalino. Se allora si decanta questo liquore, e si lava il residuo con un poco di acqua pura, versandovi sopra una maggior quantità di acqua, l' ossido si discioglie in un liquore opalino, nel quale il carbonato potassico riproduce un precipitato. Questa circostanza fa che l' ossido stagnico, precipitato dalle sue combinazioni mediante un carbonato alcalino, lavato coll' acqua pura, passa sotto forma latticinosa a traverso il feltro: abbiamo veduto che l' acido titanico trovasi nello stesso caso. Da ciò risulta una grande difficoltà nelle analisi chimiche. In simile caso, io precipito l' ossido stagnico col succinato ammonico, il che lo rende completamente insolubile. L' effetto dei carbonati alcalini dipende perchè l' ossido stagnico trasforma una piccola quantità di questi sali in bicarbonati, e forma coll' alcali una combinazione che si discioglie nell' acqua e produce con essa un liquore avente l' apparenza d' un miscuglio di acqua e di latte.

La soda esercita sull' ossido stagnico la stessa azione che la potassa.

L' ammoniaca agisce quasi come gli alcali fissi. Quando si mesce una soluzione di stagnato potassico col sale ammoniaco, si forma un precipitato di stagnato ammonico. Questo sale è solubile nell' acqua pura, e si precipita dalla soluzione, quando vi si versa dell' ammoniaca caustica. Se si abbandona una soluzione di stagnato ammonico all' aria libera, essa diviene, dopo alcuni giorni, glutinosa come l' acqua di gomma, conservando per altro la sua limpidità.

In generale, tutte le soluzioni saturate di ossido stagnico in un alcali, divengono gelatinose e per metà solide, quando si conservano per qualche tempo. Se si tenta allora feltrarle, l' ossido stagnico attraversa la carta sotto forma gelatinosa, e dopo alcuni giorni il liquore si rappiglia di nuovo in gelatina.

L' acqua di barite, di stronziana o di calce forma nella soluzione di stagnato potassico, un precipitato bianco, che è uno stagnato baritico, stronzico o calcico; questi sali vengono disciolti, o decomposti, senza effervescenza dagli acidi.

Lo stagnato potassico, versato nella soluzione di una terra, o di un ossido metallico, ne precipita uno stagnato insolubile, che ha lo stesso grado di saturazione del sale alcalino. Questi composti vennero poco esaminati sino ad ora, si formano sovente nelle analisi dei corpi stagniferi, dei quali essi rendono più difficile l' esame. Tutti gli stagnati offrono la particolarità che, calcinandoli al calore rovente, la maggior parte dell' ossido stagnico passa ad una sorta di indifferenza chimica, e abbandona la base, la quale non ne ritiene più che assai poco. Se la base trovasi in circostanze che le permettano di assorbire dell'acido carbonico, essa abbandona tutto l'ossido.

L' ossido stagnico è composto di 78,62 parti di metallo e 21,38 di ossigeno, ossia di 100 parti del primo e 27,2 del secondo. La sua capacità di saturazione come acido, non venne peranco deter-

minata con certezza. Nel precipitato che l'acqua di barite produce nella soluzione di stagnato potassico, l'ossido stagnico contiene otto volte più ossigeno che la barite, il che porterebbe la sua capacità di saturazione a 2,672. Peraltro è probabile che, nelle combinazioni più saturate, essa sia il doppio, cioè a dire 5,345.

L' ossido stagnico adoprasi nelle arti, sia nella preparazione del vetro bianco conosciuto sotto il nome di *smalto*, sia per pulire gli oggetti lavorati con materie dure. A tal oggetto, lo si prepara facendo fondere il metallo all'aria libera, calcinando l'ossido così ottenuto, per varie ore in una mufola, finche sia divenuto quasi bianco; polverizzandolo e sottomettendolo alla levigazione o lavandolo per sospensione.

Solfuri di stagno. Si conoscono tre gradi di solforazione dello stagno.

1.° *Solfuro stagnoso.* Si perviene facilmente ad ottenere questo solfuro, benchè abbisogni a tale oggetto una temperatura in cui la maggior parte del solfo si volatilizza; per lo che è impossibile ottenere direttamente una combinazione saturata. Al momento in cui si uniscono i due corpi, la massa diviene rovente. Il solfuro stagnoso si discioglie nello stagno puro, e, a quanto sembra, in ogni proporzione. Per trasformare interamente il metallo in solfuro stagnoso, è necessario polverizzare il solfuro proveniente dalla prima fusione, mescerlo con un peso di solfo uguale al suo, e riscaldare il miscuglio in un apparecchio distillatorio, finchè si trovi in fusione rovente. Ottiensi così una massa che, raffreddata, ha l'aspetto metallico, grigio, azzurrastro, ed una testura cristallina radiata. Essa è il solfuro stagnoso. Si discioglie, senza residuo, nell'acido idroclorico concentrato, e il gas solfido idrico, che svolgesi per l'azione dell'acido, è assorbito completamente dalla potassa caustica. Si ottiene questo solfuro, per via umida, precipitando dei sali stagnosi col gas solfido idrico. Esso costituisce una solfobase, ed è formato di 78,52 parti di stagno, 21,48 di solfo.

2.º *Solfuro sottostagnoso.* Lo si prepara mescendo il solfuro precedente ben polverizzato con un terzo del suo peso di solfo in polvere, e riscaldando il miscuglio finchè, al rosso o scuro, non distilli più solfo. Rimane nella storta una massa di color giallo grigiastro carico, dotata di splendore metallico, la quale, scalfita con un corpo duro, offre una traccia brillante. Non si può portare questo solfuro ad un grado maggiore di solforazione, fondendolo nuovamente con altro solfo. In questa operazione, il peso del solfuro stagnoso aumenta di 10 $\frac{1}{2}$ per cento: lo stagno è adunque combinato, nel solfuro sottostagnoso, con metà più di solfo che nel solfuro stagnoso, e il solfuro sottostagnoso è composto di 70 parti di metallo e 30 parti di zolfo. Messo in digestione coll' acido idroclorico, esso produce del gas solfido idrico, e acquista un color giallo più carico; un quarto dello stagno si discioglie, e gli altri tre quarti rimangono allo stato di solfuro stagnico. Esposto ad un fuoco violento, si riduce allo stato di solfuro stagnoso, e abbandona un terzo del suo solfo.

3.º *Solfuro stagnico.* Questo composto, che chiamerebbesi forse a miglior diritto *solfido stagnico*, può prepararsi per via umida e per via secca. Per via umida, si ottiene, sia trattando il solfuro sottostagnoso coll' acido idroclorico, come si è detto, sia disciogliendo l' idrato stagnico nel solfo idrato potassico, od ammonico, e precipitando il liquore coll'acido idroclorico, sia decomponendo il cloruro stagnico col gas solfido idrico. Il precipitato è di un giallo lordo, voluminoso, difficile a lavarsi quando il liquore non contenga molto acido libero. Dopo la diseccazione, esso è formato di pezzi duri, di un giallo carico, la cui spezzatura è vetrosa, i quali ritengono molta acqua: sottomessi alla distillazione, questi pezzi crepitano, abbandonano ad un tempo il loro eccesso di solfo, e la loro l'acqua, e si trasformano in solfuro sottostagnoso allorquando il calore non è portato fino al rosso ciliegia.

Il solfuro stagnico, preparato per via secca, ricevette il nome di *oro mosaico* (Aurum musivum s. Mosaicum). L'oro mosaico avea attratta la

attenzione degli alchimisti, i quali molto se ne occuparono. Per prepararlo usasi ordinariamente il metodo seguente: si amalgamano dodici parti di stagno puro con sei di mercurio, e si tritura l'amalgama, in mortajo di vetro, con sette parti di fiori di zolfo e sei parti di sale ammoniaco; dopo ciò s'introduce la materia in un matraccio di vetro, il quale riscaldasi dolcemente a bagno di sabbia, finchè non isvolgansi più vapori bianchi esalanti l'odore dal gas solfido idrico. Poi s'innalza la temperatura fino al rosso oscuro; si sublimano del cinabro e del cloruro mercurioso. L'oro mosaico rimane al fondo del matraccio, sotto forma di una massa scagliosa, avente lo splendore dell'oro. In questa operazione, il mercurio serve a rendere lo stagno più fusibile e favorire la sua combinazione collo zolfo; col sale ammoniaco si previene l' elevazione di temperatura che risulterebbe dalla solforazione, e per la quale lo stagno sarebbe ridotto in conseguenza allo stato di solfuro stagnoso, al quale effetto si oppone l' esistenza di questo sale volatile fra le molecole del metallo e dello zolfo. Dietro a ciò, il sale ammoniaco sembra essere assolutamente indispensabile alla riuscita dell' operazione. Si può anche ottenere l' oro mosaico, mescendo il solfuro stagnoso con zolfo e sale ammoniaco, e riscaldando il miscuglio. Lo si ottiene parimenti riscaldando l'ossido stagnico collo zolfo e col sale ammoniaco, nella quale sperienza si svolge del gas acido solforoso. Senza sale ammoniaco, non si ottiene che un solfuro sottostagnoso.

L' oro mosaico ben preparato è di color giallo d' oro; si presenta sotto forma di pagliette brillanti, translucide, dolci al tatto, e facili a stendersi sulla pelle. Nessun acido fuorchè l' acqua regia lo discioglie, esso è una solfobase debole, e possede le proprietà di un solfido possente. Si discioglie nell' idrato potassico, e la dissoluzione contiene un miscuglio di stagnato, e di solfo stagnato potassici. Fatto bollire col carbonato potassico scaccia l' acido carbonico, e si formano parimenti i due medesimi sali. Le solfobasi forti lo disciolgono tranquillamente, i solfoidrati al contrario ne sono decomposti, e svolgono del gas solfido idrico. Le dissoluzioni sono pochissimo colorite, e soltanto un po-

co giallastre. Se si mettono a digerire con un eccesso di solfuro stagnico, preparato per via umida e ridotto in polvere finissima, il potassio s'impadronisce di una parte dello zolfo, si depone dello stagno, e formasi un solfuro sottostagnoso; nel tempo stesso il colore passa al bruno epatico. Allorchè si versa la potassa caustica in questa combinazione, essa diviene nera, si discioglie del solfuro stagnico, e rimane solfuro stagnoso. Il solfuro stagnico non sopporta il calore rovente senza decomporsi. Se, riscaldandolo, s'innalzi la temperatura assai lentamente, e s'interrompa l'operazione prima che sia interamente decomposto il solfuro, trovasi in fondo al vase del solfuro stagnoso, sotto forma di una massa gonfia, di un grigio di piombo carico; sopra di essa trovasi uno strato di solfuro sottostagnoso, della spessezza d'un quarto di linea fino a mezza linea, e la parte superiore è solfuro stagnico non decomposto. La poca spessezza dello strato medio ci indica, che la temperatura a cui il solfuro sottostagnoso si decompone, è poco superiore a quella che il solfuro stagnico esige per la sua decomposizione. Nel tempo dell' esperienza, si sublima del solfo, e, quando il solfuro stagnico adoperato non era perfettamente puro, come avviene talvolta, ottiensi nel tempo stesso un poco di cinabro.

Lo stagno è combinato, nel solfuro stagnico, con due volte altrettanto solfo che nel solfuro stagnoso; esso contiene, in conseguenza, 64,63 parti di stagno, e 35,37 di solfo.

Adoprasi l'oro mosaico, sia per colorire in bronzo e dorare il legno, sia a strofinare i cuscinetti delle macchine elettriche, affine di accrescere l'elettricità.

Fosfuro di stagno. Lo stagno si combina facilmente col fosforo, mediante il metodo superiormente indicato, trattando della preparazione di varii altri fosfuri metallici. Il fosfuro di stagno è di un bianco argentino e molle. Si può schiacciarlo sotto il martello e tagliarlo col coltello. Dopo essere stato fuso, esso cristallizza col raffreddamento; la sua tessitura è lamellosa. Se si getta la limaglia di questo fos-

furo sui carboni ardenti, si accende, e il fosforo brucia con fiamma. Contiene, secondo Pelletier, 15 per 100 di fosforo.

Ignorasi se lo stagno si combini col *carbonio* o coll' idrogeno. Il metallo trovatosi nel gas idrogeno che si svolge quando disciogliesi lo stagno nell' acido idroclorico, fu riconosciuto essere dell' arsenico.

Leghe di stagno. La più parte dei metalli malleabili divengono spezzabili e perdono la propria duttilità quando si uniscono allo stagno; perciò davasi altre volte allo stagno il nome di *diabolus metallorum.*

Lo stagno si combina facilmente col potassio e col sodio. Le combinazioni sono meno fusibili dello stagno. La lega di stagno e di potassio s' infiamma facilmente all' aria, quando contiene più d'un quinto di potassio. Se si calcina lo stagno in granaglia col surtartrato potassico o sodico, lo stagno si combina con una piccola quantità di sodio o di potassio.

Facendo fondere lo stagno col *selenio*, i due corpi si combinano facilmente con isviluppo di luce. La lega si presenta in forma di una massa gonfia, di color grigio, avente molto splendore metallico, principalmente sui punti che toccarono il vetro del vaso, o che furono strofinati col brunitojo. Il seleniuro di stagno si decompone facilmente coll' arrostimento: si volatilizza il selenio, e resta l' ossido stagnico. Si ottiene un seleniuro stagnico, precipitando il cloruro stagnico col selenido idrico.

L'*arsenico* e lo stagno formano, combinandosi, una massa metallica più bianca, più dura e più sonora che lo stagno puro. Una lega di 15 parti di stagno ed una parte di arsenico cristallizza in lame larghissime, come il bismuto. Essa è meno fusibile dello stagno, e, quando si fa fondere all'aria libera, l'arsenico si volatilizza. Questa lega si discioglie nell'acido idroclorico, con isviluppo di gas arseniuro triidrico.

La combinazione dello stagno col *molibdeno* si presenta sotto forma di una polvere infusibile.

Lo stagno forma col tunsteno un composto poroso, di color bruno chiaro, ed un poco duttile.

La lega di stagno e di *antimonio* è bianca, dura e sonora. Si pretende che adoprisi per le piastre su cui si incide la musica. Il *pewter* degl' Inglesi (lo stagno con cui si costruiscono i vasi da bere) contiene un dodicesimo del suo peso d' antimonio. Il pevvter più bello è composto, a quanto assicurasi, di 100 parti di stagno e 8 di antimonio, 1 di bismuto e 4 di rame. Se non contiene punto di piombo la lega conserva benissimo la sua lucidezza. Il piombo diminuisce molto la duttilità del pevvter. Una lega d' una parte d' antimonio e tre parti di stagno può venire lavorata al martello, ma si screpola agli orli. Quando si tratta coll' acido nitrico lo stagno che contiene dell' antimonio, i due metalli si ossidano senza disciogliersi; si determina allora l' esistenza e la quantità d' antimonio, col metodo di Chaudet, facendo digerire lo stagno coll' acido idroclorico concentrato. Ma, siccome una parte di antimonio preserva tre parti di stagno dall'azione dell' acido, è necessario che la lega contenga al più un ventesimo di antimonio: perciò si comincia dal fondere la lega con quantità bastante di stagno puro, acciocchè non contenga al più che un ventesimo di antimonio. Si tratta poi la lega coll' acido idroclorico, il quale discioglie lo stagno, e lascia l'antimonio sotto forma di una polvere nera metallica.

Lo stagno si unisce facilmente al telluro colla fusione; questa combinazione non è stata esaminata.

Le combinazioni dello stagno coi metalli nobili vennero già descritte.

Non si perviene a combinare una parte d' iridio con quattro parti di stagno che mediante il più violento calor rosso bianco. La combinazione è duttile, ma molto più dura dello stagno.

Lo stagno si amalgama col *mercurio*. Un amalgama composto d' una parte (in volume) di stagno e due parti di mercurio, è della densità media dei due metalli; ma, se il rapporto delle due quantità dei metalli non serba questa proporzione, la combinazione, secondo Kupffer, possede un peso specifico maggiore. Tre parti di mercurio ed una di stagno forniscono dei cristalli cubici. Adoprasi l' amalgama di

stagno per dar la foglia agli specchi. A tale oggetto si procede come segue: si netta la superficie del vetro molto diligentemente, poi si strofina con un poco di amalgama, ed un pezzo di pelle, affine di toglievi tutta la polvere. Si stende allora lo stagno in fogli sopra una grondaja, e lo si amalgama; poi si sdrucciola leggermente lo specchio di sopra, in modo di respingere la superficie appannata dell'amalgama ed evitare diligentemente che si formi qualche bolla. Dopo ciò si carica lo specchio di pesi, e, quando la maggior parte del mercurio n'è spremuta, si dà allo specchio una posizione obbliqua acciocchè scoli l' eccesso del mercurio. Scorrono più settimane prima che l'amalgama abbia acquistato una perfetta durezza. Si dà la foglia sull'interno dei globi di vetro con un amalgama contenente varii metalli, che si prepara amalgamando una parte di stagno, una parte di piombo, e due parti di bismuto con dieci parti di mercurio. Quest'amalgama ha la proprietà, quando si fa scorrere entro un vase di vetro, di fare una coda, la quale si attacca al vetro, e in qualche maniera lo argenta. Se, dopo averlo versato nel vaso, ben nettato e bene asciutto, lo si fa scorrere su tutti i punti della sua superficie interna, vi aderisce e la rende specchiante; dopo qualche tempo diviene duro.

La lega di stagno e di *bismuto* è più fusibile che ciascuno dei due metalli presi isolatamente; un miscuglio di parti uguali di stagno e di bismuto si fonde al calore dell' acqua bollente. La combinazione è dura e frangibile; trattata coll'acido idroclorico, lo stagno viene disciolto, ed il bismuto rimane sotto forma di una polvere bianca; ma, secondo Chaudet, si discioglie anche un poco di bismuto, quando la proporzione di questo metallo oltrepassa un quarantesimo del peso della lega. Una piccola quantità di bismuto aumenta lo splendore, la durezza e la sonorità dello stagno.

Il rame e lo stagno formano le leghe chiamate *bronzo* e *metallo* delle *campane*. Una piccola quantità di stagno rende il rame giallastro e aumenta la sua durezza, senza fargli per nulla perdere la sua tenacità. Gli antichi adopravano questa lega a fabbricare

spade ed armi prima che l'acciajo fosse conosciuto. Oggidì adoprasi una simile lega, di dieci parti di rame ed una di stagno, per comporre il metallo dei cannoni. Se si abbandona questa lega ad un lento raffreddamento, lo stagno si separa dal rame. Quindi, rompendo il bottone dopo fusi i cannoni, osservasi che la superficie della spezzatura presenta un miscuglio puramente meccanico di stagno e di rame, e, quando si riscalda la massa fino al punto di fusione dello stagno, questo scola, e resta una massa porosa, che è rame contenente meno stagno. Con una maggior proporzione di stagno, per esempio 20 a 25 per cento, la massa diviene elastica, sonora e frangibile: adoprasi per uso delle campane. Raffreddata lentamente, questa lega s'indura. Immergendola incandescente nell'acqua, diviene molle, capace di essere lavorata al tornio, ed al martello, riscaldata presso che al calore rovente. Una proporzione di stagno ancor maggiore fornisce un metallo bianco, argentino, che acquista un grande polimento, adoprato a costruire degli specchi metallici. L'aggiunta di poco arsenico migliora il metallo degli specchi, il quale ordinariamente formasi di tre parti di rame, una di stagno ed un poco di arsenico; oppure di due parti di rame, una di stagno ed un sedicesimo di arsenico. Little prescrive trentadue parti di rame, quattro di ottone (il filo da fare spille), di $16\frac{1}{2}$ di stagno ed $1\frac{1}{4}$ di arsenico. Il miscuglio fuso si riduce in granaglia, poi si fonde una seconda volta. Quantunque lo stagno precipiti il rame dalle sue dissoluzioni negli acidi, si può peraltro precipitare lo stagno sul rame, e ricuoprirlo di stagno, come lo prova la stagnatura delle spille. Si discioglie lo stagno in un miscuglio di una parte di surtartrato potassico, due di allume, due di sal marino, ed una certa quantità di acqua, e vi s'immergono le spille. Per quanto tempo si lascino in questo liquore, esse non si stagnano punto; ma, se vi si immerge un piccolo pezzo di stagno, tutte le spille, che sono a contatto le une con le altre, si stagnano. Se nessuna spilla viene toccata dallo stagno, più non avviene la sta-

gnatura. Si scorge facilmente da ciò, esser questo un fenomeno elettrochimico, dipendente dal contatto dello stagno col rame. La stagnatura riesce anche coll' allume senza tartaro ; ma il colore delle spille diviene di un bianco appannato simile a quello dell'argento, la cui superficie si è affinata mediante l' ebollizione col tartaro. Si può, col metodo seguente, stagnare li piccoli oggetti di ferro, di rame, o di ottone : si uniscono dell' allume, del tartaro e del sal marino nelle proporzioni sopraindicate ; si aggiunge al miscuglio un poco di solfato o di cloruro stagnoso ; poi si mette una listerella di zinco a contatto coll'oggetto che vuolsi stagnare, e s'introducono ambedue nel liquore. Dopo alcuni momenti, la stagnatura è compita, sovratutto quando il liquore si adopra caldo. Se la superficie è appannata, e vogliasi renderla lucida, basta strofinarla con una tela, dopo averla lavata con l' acqua. Questa stagnatura impedisce che i metalli si ossidino all' aria.

L' utilità dello stagno per la fabbricazione di varj arnesi domestici è generalmente conosciuta (si veggano a tale proposito le leghe del piombo con lo stagno). La sua poca solubilità negli acidi deboli lo rende molto adattato a farne dei piatti di varia forma, e adoprasi nelle farmacie pei vasi destinati a cuocere. Allo stato metallico, i medici lo amministrano, sotto forma polverosa, come vermifugo. Le sue combinazioni col cloro sono importantissime in tintura.

13. *Del piombo.*

Il piombo è, come lo stagno ed il rame, uno dei metalli più anticamente conosciuti ; se ne fa menzione nei libri di Mosè. In natura incontrasi ordinariamente in combinazione col solfo, costituente la *galena* ; trovasi pure talvolta allo stato di ossido combinato assai sovente con acidi come base di alcuni sali.

In grande, ottiensi il piombo principalmente nell' estrazione dell' argento dalla galena argentifera. In alcuni luoghi dell'Inghil-

terra, si lavora una galena, la quale non contiene punto d'argento, e da essa si trae ordinariamente il piombo più puro. Il metodo di estrazione è assai semplice. Purificata la galena coi lavacri, la s' introduce in un fornello di riverbero, la cui volta è bassa, e si riscalda fino al rosso. Il solfo si abbrucia ed anche una piccola parte di piombo; ma, non bastando l'ossigeno ad ossidare tutto il metallo, la porzione non ossidata si depone in fondo della massa semifusa; si riscalda dolcemente, finchè la maggior parte del solfo sia bruciata; poi si aumenta il calore finchè la massa si fonda, e il piombo ripristinato possa cadere al fondo. Si gettano allora alcune pallate di calce caustica sulla superficie delle scorie fuse, il che le solidifica e fa che si possano separarle; dopo ciò si fa colare il piombo reso libero. Le scorie contenenti molto solfato piombico, si stendono nel fornello, e si fondono una seconda volta ; la calce si combina coll' acido solforico, e l' ossido piombico viene ripristinato dai solfuri metallici che trovansi nelle scorie, per cui si può ottenere ancora una certa quantità di piombo. Questo nuovo prodotto è men puro, contiene del ferro, ed ha una maggiore durezza.

Il piombo che trovasi in commercio, contiene solitamente del rame e del ferro ; talvolta anche qualche vestigio d' argento. Per averlo allo stato di perfetta purezza, bisogna discioglierlo nell' acido nitrico, evaporare la soluzione fino al punto in cui essa cristallizza, e spogliarla dei metalli stranieri con ripetute cristallizzazioni. Il nitrato si riduce in polvere, si riscalda in un crogiuolo, per iscacciarne l'acido nitrico, e si fonde con un poco di flusso nero, che ripristina il piombo.

Il piombo puro ha un colore grigiastro, molto splendore, e, quando non venne raffreddato troppo rapidamente, è sì flessibile, che, anche in grossi dischi, si può piegarlo facilmente quasi come un cuojo bagnato. Si scolora un poco, e lascia sulla carta e sulla tela una traccia simile a quella che produce la piombaggine. Il suo peso specifico è 11, 445 ; quello del piombo impuro non arriva

che ad 11, 352. La sua densità non aumenta, martellato che sia. Il piombo può ridursi in lamine sottili, ma è poco tenace. Un filo di $\frac{1}{10}$ di pollice di spezzezza si rompe quando vi si attacca un peso di ventinove libbre e mezzo. Il piombo fuso si rappiglia, secondo Creighton, a + 322 $\frac{1}{4}$ gradi, e la sua temperatura non s' innalza, come quella dello stagno e del bismuto, al momento della sua solidificazione. Riscaldato al rosso bianco, bolle, e comincia a volatilizzarsi. Se lo si lascia raffreddar lentamente, si cristallizza in piramidi a quattro faccie o in ottaedri. Il miglior dissolvente del piombo è l'acido nitrico; ma, quando si aggiunge a quest'acido l'acido solforico, esso non discioglie, per così dire, punto di piombo; anche l' acido idroclorico diminuisce il potere dissolvente dell' acido nitrico; ciò dipende perchè formansi in ambidue i casi delle combinazioni pochissimo solubili.

Ossidi di piombo. Il piombo ha quattro gradi di ossidazione. Un sottossido, un ossido, e due surossidi. La sua affinità per l'ossigeno non è bastantemente efficace perchè possa decompor l' acqua, disciogliendosi negli acidi.

1.° *Sottossido di piombo.* Si forma quando il piombo rimane esposto all' aria. Lo splendore del metallo sparisce poco a poco, e ricuopresi d'una pellicola azzurra grigiastra, che diviene sempre più carica. Se si tiene il piombo ad una temperatura elevata, non bastante per altro a farlo fondere, questa pellicola aumenta di spessezza, e finisce col divenire di un nero grigiastro. Se si risclada il metallo finchè sia fuso, la pellicola si ossida all' istante medesimo, e acquista un color giallo brunastro. Si ottiene questo sottossido in maggior quantità, quando si sottomette l'ossalato piombico alla distillazione secca: si svolge un miscuglio di gas ossido e acido carbonici, e rimane nella storta una polvere di color grigio carico. Questo metodo di preparazione fu scoperto da Dulong. Le proprietà chimiche e la composizione di questo sottossido non vennero per anco esaminate.

2.º *Ossido piombico.* Si ottiene quando il piombo fuso si ossida all'aria, o quando si discioglie il piombo nell'acido nitrico, si evapora la soluzione a secchezza, si calcina il residuo in un crogiuolo di platino. Il suo colore è giallo, ma offre una traccia gialla rossastra o quasi rossa quando si raschia, e si riduce, colla triturazione, in una polvere gialla rossastra. I sali piombici decomposti per l'azione del fuoco senza fondersi, per esempio il sottonitrato e l'ossalato, forniscono un ossido polveroso di color giallo, di solfo bellissimo, che passa al rosso colla triturazione. Chiamavasi altre volte *massicoth.* Houtou-Labillardiere trovò, che disciogliendo l'ossido piombico nella soda caustica, e abbandonando la soluzione, per alcuni mesi, all'azione dell' aria, l' ossido cristallizzava sotto forma di dodecaedri regolari, bianchi e semitrasparenti, che non venivano alterati dall' azione del calore rovente, e che, in conseguenza, non contenevano punto di acqua. Esaminando questi cristalli, egli trovò ch' essi consistevano in ossido piombico puro. Se si precipita il nitrato o l' acetato piombico coll' idrato potassico, e si faccia digerire il precipitato con un leggero eccesso d' idrato, questo toglie tutto l' acido al sottosale formatosi, e discioglie una piccola porzione di ossido. Il residuo è un idrato piombico ; quest' idrato è bianco, e contiene 92, 5 parti di ossido piombico e 7, 5 di acqua, ambedue contenenti le medesime quantità di ossigeno.

Dietro le sperienze di Guyton-Morveau, l' ossido piombico è solubile nell' acqua pura, e insolubile in un' acqua che contenga la menoma quantità di sale. Se si versa l' acqua stillata in un vase di di piombo, e vi si lasci per qualche tempo, il piombo ne è attaccato, e l' acqua acquista la proprietà di esercitare una debole azione alcalina sulla carta di tornasole arrossita ; la carta diviene bruna quando la si espone al gas solfido idrico, e s' intorbida coll' acido solforico. Le acque, al contrario, che contengono dei sali, non disciolgono punto di piombo. L' ossido piombico si fonde al calor rovente, e fornisce una massa talvolta trasparente, del color di mattone

carico, che dividesi facilmente in iscaglie cristalline un poco flessibili. Ad una temperatura più elevata, una parte dell' ossido si ripristina, e raccogliesi al fondo del vase il piombo metallico: ciò avviene sovra tutto quando si fonde l' ossido piombico, ad un'altissima temperatura, in crogiuoli d' argento o di platino. Trovasi in commercio, sotto il nome di *litargirio*, un ossido piombico contenente del ferro, del rame, un poco di argento e di acido silicico. Quest' ossido proviene dall' estrazione dell' argento in grande: esso è talvolta giallo e coerente, e porta il nome di *litargirio giallo*; talvolta di un giallo brunastro, composto d' infinite pagliette semitrasparenti, e chiamasi *litargirio rosso*; attrae lentamente l' acido carbonico dall' aria, ed è perciò che si discioglie negli acidi con una effervescenza tanto maggiore, ch' esso è preparato da più lungo tempo.

L' ossido piombico si combina cogli alcali e colle terre. Le sue combinazioni colla potassa e colla soda cristallizzano. Undici parti di potassa e tredici di soda ne disciolgono una di ossido piombico. La dissoluzione è giallastra e fornisce coll'evaporazione delle pagliette cristalline. Una soluzione di carbonato piombico è senza colore. Il latte di calce, bollito coll' ossido piombico, ne discioglie una piccola porzione. Si adoperò questa soluzione per tingere in nero i capelli. Se si evapora il liquore in un apparecchio distillatorio, cristallizza in piccoli aghi contenenti $\frac{1}{10}$ di ossido piombico. La combinazione della barite con quest' ossido non cristallizza. Quando si riscalda l'ossido piombico con terre, o con ossidi metallici, ottengonsi dei vetri che si fondono ad una temperatura molto più bassa che il cristallo senza piombo. Ne parlerò più a lungo trattando del silicato piombico. La facilità con cui l' ossido piombico si fonde e discioglie le terre, fa ch'esso pertugi i crogiuoli. Gli antichi chimici fecero molte ricerche per iscuoprire una materia atta a fare dei crogiuoli che non fossero attaccati da quest'ossido: il risultato dei loro esperimenti fu che nulla resiste perfettamente, ma che i crogiuoli che oppongono la maggior resistenza alla di lui azione disolven-

te, son quelli che ottengonsi mescendo l' argilla, scevra di ferro, con altra argilla calcinata e ridotta in polvere grossa; si facevano fortemente roventare prima di adoperarli.

L' ossido piombico è composto di 92,83 parti di metallo, e 7,17 di ossigeno, o sia di 100 parti del primo, e di 7,725 del secondo.

3.° *Surossido piomboso.* Si ottiene quest' ossido, detto comunemente *minio*, prendendo l'ossido piombico ridotto in polvere fina colla triturazione e levigazione, calcinandolo fino al rosso nascente in fornelli particolari, poi chiudendo tutte le correnti d'aria, e lasciando raffreddar l' ossido nel fornello, dopo averne tolto il combustibile, Quant' è più lento il raffreddamento tanto meglio riesce l' operazione. Raffreddato fino ad un certo punto, l'ossido piombico si ossida a spese dell' aria, ma occorre che il raffreddamento del fornello si faccia tanto lentamente che questa temperatura mantengasi per tutto il tempo necessario alla total conversione dell' ossido piombico in minio. Questo ha un bel colore rosso, traente un poco al giallo. Riscaldato al calore rovente, si decompone, svolge dell'ossigeno, e lascia dell'ossido piombico. Non si combina con altri corpi ossidati, senza convertirsi nel tempo stesso in ossido piombico. Il minio che trovasi in commercio si prepara col litargirio, e contiene in conseguenza tutti i corpi stranieri che trovansi in esso, e di più dell' ossido piombico ; di questo si può spogliarlo, facendolo digerire a freddo coll'aceto allungato. Il minio trovasi talvolta nel regno minerale, ma assai di rado.

Il surossido piomboso è formato di 89,62 parti di piombo e 10,38 di ossigeno, ossia di 100 parti del primo, ed 11,59 del secondo. Ne risulta ch' esso contiene una volta e mezzo altrettanto ossigeno di quello che contiene l'ossido piombico. Secondo Longchamp esso non costituirebbe un grado particolare di ossidazione, e sarebbe soltanto una combinazione di ossido piombico e di surossido piombico, in proporzioni variabili. Houtou-Labillardiere trovò nella demolizione di un forno da minio de'cristalli di un rosso arancio, contenenti, secondo la sua analisi, tre parti di ossido piombico ed una di surossido. Ma il seguente

fatto sembra contraddire che il minio abbia una simile composizione. Qnando si tratta il minio coll'acido acetico concentrato, diviene prima bianco, poi si discioglie totalmente in una nuova quantità di acido, il quale non diviene punto colorito. Ma poco a poco la dissoluzione si decompone, e se ne separa un surossido piombico, di color bruno nerastro.

4.° *Surossido piombico.* Lo si ottiene introducendo il minio in una soluzione di cloro, oppure versando un acido qualunque, eccettuato l'acido idroclorico, sopra il minio; ordinariamente adoprasi a tale oggetto l' acido nitrico puro e scevro di cloro. L'acido decompone il minio, e ne riduce una parte allo stato di ossido piombico, che si discioglie; mentre l'ossigeno, che dovrebbe svolgersi, si combina coll'altra porzione, e la converte in surossido piombico. Adoperando una quantità bastante di acido, il minio si trasforma totalmente in ossido ed in surossido piombici. Si decanta il nitrato piombico, si lava con acqua bollente la polvere che rimane, ch' è di un bruno carico, poi si disecca. Il surossido piombico è di color bruno carico, quasi nero, che si schiarisce dopo molto tempo. Colla calcinazione si converte in ossido piombico e svolge dell'ossigeno. Quando si versa dell' ammoniaca su quest' ossido, esso n'è ripristinato, con formazione di acqua e di nitrato piombico. Macinandolo con $\frac{1}{6}$ od $\frac{1}{5}$ di solfo, s' infiamma. L' acido idroclorico forma con esso del gas cloro e del cloruro piombico. Pigliato colle mani nude, e sovrattutto un poco umide, diffonde un odore disaggradevolissimo di cloro o di surossido idrico, il quale si conserva lungamente, e proviene perchè l'acido libero ed il sal marino, che fanno parte della materia della traspirazione, reagiscono simultaneamente sopra di esso e lo decompongono. Chevreul trovò che, riscaldando in un crogiuolo di platino della potassa e del vetro contenente ossido piombico, questo convertesi in piombo metallico, che si allega al platino, ed in surossido piombico, che rimane sotto forma di grani cristallini, quando si discioglie la massa nell' acqua.

Il surossido piombico adoprasi nelle analisi chimiche per separare

il gas acido solforoso da un miscuglio di gas. Esso assorbe questo gas con molta facilità, e dà origine ad un solfato piombico. Quando s' introduce nell' acido solforoso puro, si riscalda, secondo Vogel, a segno di divenire rovente.

Esso è composto di 86,62 parti di piombo, e 13,38 di ossigeno; ossia 100 parti del primo si combinano con 15,45 di ossigeno per produrlo; contiene perciò due volte più ossigeno di quello che contiene l'ossido piombico.

Solfuri di piombo. Il piombo si combina in più proporzioni collo zolfo. La combinazione meglio conosciuta è quella che costituisce il *solfuro piombico.* La s'incontra in natura, ove presentasi generalmente sotto forma di cristalli cubici. I mineralogisti le diedero il nome di galena; il suo peso specifico è 7,585.

Quando si fa fondere il piombo diviso collo zolfo, il miscuglio si riscalda fino al rosso nascente, e si ottiene una massa porosa, grigia, che contiene traccie d' idrogeno, ed acquista una tessitura cristallina ed un bello splendore metallico, riscaldata in vasi chiusi, fino al rosso bianco. Non si fonde che ad una temperatura elevatissima, e comincia nel tempo stesso a sublimarsi.

Facendo fondere l' ossido piombico collo zolfo, si ottiene un miscuglio di solfato e di solfuro piombici.

Per via umida si ottiene il solfuro piombico, mettendo il solfido idrico a contatto con un sale piombico qualunque. Il precipitato che formasi al primo istante, e che resta diluito nel liquore, è brunastro; ma raccoltosi al fondo diviene nero (1).

(1) Altra volta si addolcivano i vini inaciditi, aggiungendovi del piombo; per iscoprire la di lui esistenza adopravasi un reagente che avea il nome di *liquore probatorio.* Esso era una soluzione di solfuro di calcio, precipitata con un eccesso di acido, feltrata e conservata in un fiasco ben chiuso. In tale stato, potevasi riguardarla come un' acqua acida, carica di gas solfido idrico. Mescolata col vino, gli faceva acquistare un color nero, quando conteneva del piombo; l' acido libero impediva la reazione del solfido idrico sul ferro.

Il solfuro piombico è una solfobase delle più energiche. Esso è totalmente insolubile negli alcali. L'acido nitrico lo decompone facilmente, e lo trasforma in solfato ed in nitrato piombici, rendendo libera una certa quantità di solfo. Facendolo fondere col carbonato potassico, si ottiene, secondo Berthier, la metà del piombo; ma se nel tempo stesso si aggiunge 10 a 15 per 100 di ferro, tutto il piombo è reso libero.

Il solfuro piombico è formato di 86,55 parti di piombo e di 13,45 di solfo; ossia di 100 del primo e 15,54 del secondo.

Il piombo possede, dietro l'esperienze di Bredberg, due gradi meno elevati di solforazione, che si possono chiamare sotto solfuri piomboso e piombico.

Si prepara il *sotto solfuro piomboso* mescendo esattamente 25 parti di galena in polvere fina, con 21,6 parti di piombo in granaglia, e facendo fondere il miscuglio in un crogiuolo di carbone, senza nulla aggiungervi. Si ottiene un bottone di color plumbeo un poco carico, che si può tagliare col coltello, la cui spezzatura è granellosa. Esso contiene, secondo l'analisi di Bredberg, 3,818 per cento di solfo, cioè 100 parti di metallo vi sono combinate con 3,96 parti di solfo; il che vale il quarto della quantità di solfo contenuto nel precedente.

Si ottiene il *sottosolfuro piombico*, mescendo le stesse sostanze nelle medesime proporzioni, e facendo fondere il miscuglio con borace in un crogiuolo di Hess. Si presenta sotto forma di una massa fusa, che si schiaccia un poco sotto il martello. La sua spezzatura è cristallina e lamellosa. Contiene 7,207 per 100 di solfo; cento parti di piombo vi sono combinate con metà meno di solfo che nel solfuro piombico.

Bredberg spiega la formazione di questi gradi di solforazione ammettendo che nel primo caso si volatilizza del piombo, finchè rimane una combinazione che più non ne lascia; mentre, nel secondo, il metallo si ossida, e si discioglie nel borace, finchè rimane

una combinazione che resiste all'azione dissolvente del borace. Questi gradi di solforazione del piombo ed i sotto solfuri corrispondenti di alcuni altri metalli, per esempio, del ferro e del rame, incontransi secondo Bredberg, nei solfuri metallici che produconsi nell'estrazione del rame, del piombo e dell'argento nelle officine.

I gradi più elevati di solforazione del piombo, che possiamo chiamarli sursolfuri, sono poco conosciuti. Se si espone il surossido piomboso ed il surossido piombico umidi all'azione del gas solfido idrico, si ottengono delle combinazioni di piombo con più solfo, ma che non vennero peranco esaminate. Quando si mesce un sale piombico colla soluzione di un sursolfuro di potassio, formasi al primo istante un precipitato di un bel rosso di sangue, che non tarda a decomporsi nel liquore, e divenir nero. Questo precipitato rosso è una combinazione di piombo con una maggior quantità di solfo, il cui eccesso si separa poco dopo la precipitazione, per cui rimane un solfuro piombico di color nero, mescolato con solfo.

Fosfuro di piombo. È difficile combinare, mediante la fusione, il piombo col fosforo, e quest'ultimo si volatilizza in gran parte al calore rovente. Se si mesce una soluzione di fosforo nell'alcoole o nell'etere con una soluzione di piombo, si precipita del fosfuro di piombo. Si ottiene lo stesso fosfuro, quando si fa passare il gas fosfuro d'idrogeno attraverso la soluzione di un sale piombico; ma l'affinità per cui la combinazione si è operata, è così debole, che la maggior parte del fosforo distilla prima che la massa si fonda. Il fosfuro fuso contiene assai poco fosforo; esso è un poco più bianco del piombo: si può tagliarlo col coltello; ma, percosso col martello, si rompe.

Carburo di piombo. Il carbonio si combina facilmente col piombo al momento in cui il piombo si ripristina. Se si mesce l'ossido piombico triturato colla polvere di carbone, e si calcini il miscuglio in un crogiuolo coperto, si ottiene una polvere nera, ch'è un

carburo di piombo. Riscaldato in un crogiuolo non coperto, questo carburo si accende e brucia senza fiamma, il carbonio si ossida, ed il piombo si separa allo stato di piccoli globuli metallici. Quando si riscalda il cianuro piombico in vasi chiusi, si ottiene parimenti un carburo di piombo, e si svolge del gas nitrogeno. I residui provenienti dalla distillazione secca dei sali piombici formati dagli acidi vegetali, consistono pure in carburo di piombo, tavolta piroforico.

Non si conosce alcuna combinazione del piombo coll'idrogeno.

Leghe di piombo. Il piombo combinasi facilmente colla più parte dei metalli.

Fuso con un quarto del suo volume di *potassio* fornisce una massa solida, frangibile, la cui spezzatura è a grano fino, che l'aria e l'acqua decompongono facilmente.

Facendolo fondere con un quarto del suo volume di *sodio*, si combina con isviluppo di luce, producendo un globulo metallico, azzurrastro e malleabile, che l'acqua e l'aria decompongono lentamente. Con un terzo del suo volume di sodio, il piombo forma una massa non malleabile, che si decompone facilmente.

Queste leghe possono anche prodursi fondendo il piombo coi surtartrati alcalini; ma, in tal caso, essi contengono poco metallo alcalino.

Il piombo ed il *selenio* si combinano con isviluppo di luce, e producono colla loro unione una massa porosa, di un grigio chiaro, che non si fonde al calore rovente. Essa è molle ed acquista, colla pulitura, un color bianco argentino. Quando si riscalda a fuoco nudo, si svolge dapprima un poco di selenio; poi ad una temperatura più elevata si volatilizza del seleniuro di piombo, sotto forma di un denso fumo, ed il residuo si fonde mediante un forte calore. Arrostendo il seleniuro di piombo al cannello, sul carbone, trasformasi poco a poco in sottoselenito piombico, che finisce col penetrare ad un tratto nel carbone, lasciando una pellicola dotata di splendore argentino, la quale è un selèniuro piombico ripri-

stinato. Il piombo puro combinasi ad una temperatura elevata, con piccola quantità di seleniuro piombico che lo rende più bianco, diminuisce la sua fusibilità e la sua duttilità. Trovasi il seleniuro piombico nell'Hartz, in piccola quantità, nella galena cubica, concoide, delle miniere di rame, ad Atwidaberg ed a Fahlun.

Il piombo e l'*arsenico* producono, quando si fondono insieme, una massa metallica, frangibile, di tessitura lamellosa, contenente circa un sesto di arsenico. Per preparare la granaglia di piombo, si aggiunge un poco di arsenico al piombo, perchè allora meglio rotondasi. A Soutwark, in Inghilterra, si cominciò a preparare la migliaruola di piombo, facendo cadere il metallo sotto forma di gocciole dall'alto di una torre. Prima di quest'epoca, colavasi il piombo nell'acqua attraverso uno staccio. La più bella migliaruola e la più rotonda si fabbrica in un pozzo della miniera di Fahlun, nel quale si fa cader il metallo fuso. Per avere l'arseniuro di piombo necessario a questa operazione, basta fondere il piombo coll'acido arsenioso; formasi a tal modo un arseniato ed un arseniuro piombici.

Il *tunsteno* si allega al piombo. Quattro parti di piombo ed una di tunsteno formano una lega di color bruno lordo e carico, avente poco splendore. Essa è porosa ed un poco malleabile; ma non tarda a ridursi in pagliette.

Pochissimo molibdeno rende il piombo più bianco, mentre maggior quantità di questo metallo lo rende nero e frangibile.

Con parti uguali di *antimonio*, il piombo fornisce una massa porosa e frangibile; con un terzo di antimonio, produce una lega malleabile, ma porosa e dura; con un quarto fino ad un sedicesimo di antimonio, forma la combinazione adoprata ordinariamente per fondere i caratteri tipografici. Talora si aggiunge un poco di zinco o di bismuto a questa lega.

Il piombo si combina facilmente al *telluro*. Questa combinazione esiste nelle miniere d'oro della Transilvania; essa è unita al tellurido aurico costituente la base di un tellurisale.

Ho parlato delle combinazioni del piombo coi metalli nobili, quando gli descrissi.

Facendo fondere una parte d'iridio con otto di piombo, si ottiene una lega malleabile, più dura del piombo; quando si sottomette alla coppellazione, l'*iridio* rimane sotto forma di grossa polvere, di color carico.

Il *mercurio* si combina facilissimamente col piombo; l'amalgama che ne risulta è di un peso specifico superiore a quello dei due metalli presi isolatamente. Secondo Kupffer, la contrazione meno forte dei due metalli avviene quando si combinano tre volumi di mercurio ed un volume di piombo. A parti uguali, ottiensi un amalgama che può fornire dei cristalli. Un amalgama di tre parti di mercurio, una di piombo ed una di bismuto, è sì liquido che può passare attraverso una pelle di camoscio, come il mercurio puro.

Il piombo non si combina che difficilmente col rame, soltanto al rosso bianco; acciocchè la lega si conservi, bisogna sollecitarsi di colarla, e farla raffreddare. Quando poi la si riscalda fino alla temperatura in cui il piombo si fonde, questo cola, ed il rame resta quasi puro, sotto forma di una massa porosa. Se il miscuglio contiene dell' argento, questo viene tratto seco dal piombo. Piccola quantità di piombo fa perdere al rame la sua malleabilità, e lo rende in conseguenza inetto ad allegarsi all' oro. Il rame preparato a Fahlun ed a Atwidaberg, contiene sovente un poco di piombo proveniente dalla galena disseminata nella miniera di rame.

Allegando il piombo col *bismuto*, ottiensi un bottone metallico, grigio carico, malleabile finchè la quantità del bismuto non eccede quella del piombo. La tenacità del piombo è aumentata dal bismuto, e Muschembroek trovò che una lega di tre parti di piombo e due di bismuto era dieci volte più tenace del piombo puro.

Il piombo e lo *stagno* si allegano in ogni proporzione. Facendo fondere insieme due parti di stagno ed una di piombo, in volumi, ottiensi secondo Kupffer, una lega il cui peso specifico è il

medio aritmetico di quello dei due metalli. Aggiungendo una maggior proporzione di stagno, la combinazione aumenta di volume, cioè diminuisce la sua densità. La lega di piombo e di stagno adoprasi a fabbricare i tubi degli organi; tutto lo stagno che usano gli artieri e lavoratori di questo metallo contiene un poco di piombo. Lo stagno con cui si fanno in Isvezia diversi utensili, può considerarsi di tre specie: l'una contenente tre per cento, l'altra diecisette per cento, e la terza cinquanta per cento di piombo. L'uso di quest'ultima specie non viene permesso che per piccoli oggetti, come crepunde da fanciulli, ed altri simili. Si tentò determinare la quantità di piombo contenuta nello stagno, col mezzo del peso specifico; ma, siccome il miscuglio aumenta di volume, per la fusione, ed acquista un peso specifico inferiore a quello che dovrebbe avere dietro il calcolo, non si può molto servirsi di questo mezzo. Con parti uguali di piombo e di stagno, si prepara la saldatura dei lattai. Questa combinazione è osservabile per la facilità con cui s'infiamma al calore rovente e continua bruciare senza soccorso di calore esterno; l'ossido che formasi in tal caso produce delle vegetazioni simili a quelle de'cavoli fiori. Talvolta anche questo miscuglio di ossidi si riscalda a tal segno, che si volatilizza in gran parte. Esso fa la base dello smalto ordinario, e dello smalto delle stufe bianche da camera. 19 parti di piombo e 29 di stagno formano una lega fusibilissima, colla quale si fanno i così detti *brillanti di Fahlun*. Si riuniscono alcuni tubi di vetro, che, fusi e saldati ciascuno ad una delle loro estremità, furono già lavorati e faccettati alla guisa di diamanti; poi se ne forma la figura di una massa di diamanti riuniti, che vuolsi imitare; d'altra parte si fa fondere il miscuglio, e, raffreddato al segno che immersovi un pezzo di vetro ne resti un poco di aderente, si spuma la superficie con una carta, e s'immergono i tubi già lavorati nel metallo limpido, di cui un sottilissimo strato si attacca sul vetro; questo strato distaccasi facilmente dopo il raffreddamento, e somiglia ad un insieme di diamanti faccettati

e puliti. Se si incassi una gran lente in un disco di sovero, e la si immerga in questo metallo bene spumato, ottiensi uno specchio ustorio, la cui distanza focale è metà di quella della lente. Io mi sono sovente formato alcuni eccellenti specchi ustori, immergendo in questa lega delle grandi storte, mediante le quali trassi un segmento di venti gradi. Questi specchi hanno bisogno di essere immersi più volte di seguito per acquistare la conveniente solidità, e bisogna guernirne la parte posteriore con gesso. La superficie polita si conserva benissimo all'aria, quando si guarentisce dalla polvere, ma non si può toccarla, nè nettarla, senza che si offenda e perda la sua politura. Un miscuglio di una parte di piombo, una di stagno e due di bismuto, oppure di otto parti di bismuto, cinque di piombo e tre di stagno, è si fusibile che si fonde nell' acqua bollente. Secondo Herman figlio, la lega composta colle prime proporzioni cangia di volume, per effetto del calore, in singolarissima guisa. Supposto il suo volume a o uguale a 100, esso aumenta regolarmente, fino a + 44 gradi, alla quale temperatura il suo volume e 100,85: se si riscalda maggiormente, allora si condensa finchè, fra + 57 e + 58 gradi, riprende il volume primitivo, cioè 100; esso continua a condensarsi fino a + 68,8 gradi, divenendo il suo volume di 99,389; partendo da questo punto, comincia nuovamente a dilatarsi, per cui a + 87,5 gradi, riacquista per la terza volta il volume primitivo 100. A + 93,75 si fonde, e il suo volume è allora 100,86. La lega, composta colla seconda delle sue proporzioni citate, venne scoperta da Newton; da ciò dicesi lega fusibile di Newton. Se la si immerga rapidamente nell'acqua fredda, e prontamente ritirisi e si tenga in mano, ritorna tanto calda dopo alcuni istanti da bruciare i diti. Questo fenomeno dipende perchè durante la solidificazione e cristallizzazione delle parti interne, il calorico latente di queste è reso libero, e si comunica alla superficie già prima rappigliata e raffreddata. Aggiungendo alla massa $\frac{1}{16}$ del suo peso di mercurio, essa diviene ancor più fusibile. Se ne fanno de'cucchiai da caffè, che si rammol-

liscono e fondonsi, quando si immergono nel caffè ben caldo. Per dar la foglia di specchio all'interno de'tubi di vetro, con questa lega, s'immerge l'estremità del tubo nella lega fusa, e si aspira per l'altra estremità facendovi ascender così la lega; poi si lascia cadere; rimane sulla parete interna del tubo una sottile pellicola specchiante. Ho già detto, parlando dello stagno, che una simile lega si adopera per dar la foglia ai globi di vetro. Döbereiner osservò che facendo un miscuglio di 118 parti di rosura di stagno, 201 di rosura di piombo, 284 di bismuto ridotto in polvere fina, e 1616 di mercurio a + 18°, la temperatura si abbassa da + 18° fino ai — 10°, per effetto della dissoluzione dei metalli solidi.

Tutti conoscono gli usi del piombo per coprire i tetti degli edificj, per fare de'serbatoi d'acqua, de'tubi conduttori, degli utensili propri a farvi bollire certi liquidi, ec. Nell'arte della tintura adoprasi l'acetato piombico per preparare gli acetati alluminico e ferroso ferrico, che sono de' mordenti di un uso estesissimo. In medicina si usano i sali piombici esternamente ed all' interno. Presi internamente agiscono come sostanze astringenti. Non si amministra che l'acetato, e usasi nelle emorragie ed anche ne'casi di tisi. L'uso lungamente prolungato di questo sale cagiona delle affezioni scorbutiche. Prese a gran dosi le preparazioni di piombo producono una specie di constipazione, di paralisi degli intestini, e atroci dolori di visceri, sintomi che vengono distinti sotto il nome di *collica di piombo.* Gli operaj che lavorano nelle fabbriche di biacca, sono esposti a questa malattia, quando faticano senza tenersi nelle mani i guanti, e la malattia è tanto più in essi pericolosa quanto più si manifesta lentamente: perciò produce allora dolori più forti che resistono colla maggior ostinazione ai soccorsi della medicina; sovente le braccia e le gambe divengono paralitiche e la malattia è incurabile.

14. *Del cadmio.*

Questo metallo venne scoperto al principio del 1818. L'anno precedente, la fabbrica dei prodotti chimici, a Schönebech, aveva fornito a varii farmacisti alemanni un ossido zinchico impuro, ottenutosi in Silesia in un lavoro di ripristinazione dello zinco, e ch' erasi depurato colla levigazione dalle impurità, che accidentalmente trovavansi unite. Quest' ossido zinchico venne rigettato in varj luoghi dai medici, perchè trovavasi che dopo averlo disciolto in un acido esso produceva col solfato idrico un precipitato giallo, suppostosi provenire dall' esistenza dell' arsenico. Tali osservazioni vennero fatte in differenti luoghi, in guisa che varie persone lontane le une dalle altre si trovarono condotte ad analizzare contemporaneamente l'ossido in quistione, e fecero allo stesso tempo la scoperta del nuovo metallo. La prima notizia pubblicata fu quella che Roloff inserì nel quaderno di aprile 1818 del giornal medico di Huffeland. Poco tempo dopo, Hermann, proprietario della fabbrica di Schönebech, enunziò ch' egli aveva trovato un nuovo metallo nell' ossido zinchico di Silesia; a tal proposito, Stromeyer, cui principalmente siam debitori di quanto sappiamo su questo metallo, ricordò che dalla fine dell'anno 1817, egli lo aveva trovato nell'ossido zinchico impuro e in varii minerali zinchiferi, e che avevagli dato il nome di *cadmium* tratto da *cadmia fossilis*, sotto la cui denominazione distinguevasi altre volte il minerale ordinario di zinco.

Il cadmio incontrasi, specialmente in Silesia, in molti minerali di zinco, ma sempre in piccolissima quantità; è facile riconoscere la sua esistenza col mezzo del cannello; poichè, alla prima impressione del fuoco di ripristinazione, i minerali cadmiferi smaltano il carbone tutto all' intorno di essi di un cerchio giallorossastro, di ossido cadmico. Per ottenere il cadmio, si adoperò quasi sempre fino ad ora l' ossido zinchico impuro di Silesia, il quale ne contiene, secondo Hermann, da $1 \frac{1}{2}$ fino ad 11 per cento.

Per estrarre il cadmio dal minerale che lo contiene, si discioglie il minerale nell'acido solforico. Si allunga di acqua la soluzione che deve contenere un eccesso di acido, e vi si fa passare una corrente di gas solfido idrico, finchè più non si formi precipitato giallo. Questo precipitato è un solfuro di cadmio. Si discioglie nell'acido idroclorico concentrato, si scaccia l' eccesso di acido coll'evaporazione, poi si discioglie il sale nell'acqua, e si precipita col carbonato ammonico. Bisogna aggiungere un eccesso di carbonato ammonico per disciogliere il rame e lo zinco, che avrebbe potuto esser precipitato dal gas solfido idrico. Si fa roventare il carbonato cadmico così ottenuto, si mesce con nero fumo calcinato, e si riscalda il miscuglio in una storta di vetro, o di porcellana fino al rosso oscuro; l'ossido si ripristina e il metallo distilla.

Herapath dimostrò che si poteva, lavorando lo zinco, ottenere facilmente del cadmio, mediante una conveniente disposizione. Quando dopo aver ripristinato lo zinco, lo si distilla per *descensum*, come dirò in seguito, le prime porzioni del gas metallico che svolgonsi, si accendono, se il tubo è aperto, e bruciano con una fiamma bruna. In Inghilterra gli operai hanno l' abitudine di lasciarlo bruciare, finchè la fiamma diviene bianca, al quale momento aggiungono al tubo un' allunga, mediante la quale i vapori di zinco vengono condotti nell'acqua. La fiamma bruna proviene dal cadmio che si ripristina e si volatilizza il primo, e si può raccogliere la superficie bruna di ossido che risulta dalla combustione, oppure, che è ancor meglio, condensare separatamente la porzione di metallo che distilla prima, discioglierla nell'acido solforico, e purificarla col metodo già indicato.

Il cadmio ha il colore dello stagno; è brillante e suscettivo di un bel polimento. La sua spezzatura è fibrosa; cristallizza facilmente in ottaedri regolari, e, solidificandosi, la sua superficie ricuopresi di erborazioni in foglie di felce. È molle, facile a piegarlo, a limarlo e a tagliarlo, e macchia, come il piombo, i corpi che lo toccano; è più duro e più tenace dello stagno. Quando si piega fa udire un grido come lo

stagno. È duttilissimo, e facilmente perviensi a tirarlo in fili, a ridurlo col martello in fogli sottilissimi, senza che si fonda agli orli; per altro l'azione prolungata del martello vi produce piccole fessure. Herapath indica, come un segno capace di far giudicare della sua purezza, ch'esso possa essere tagliato con tanaglie incisive, senza che la parte media si rompa; se rompesi, contiene dello stagno. Il suo peso specifico, in istato fuso, è di 8,604 a + 16,5 gradi, e di 8,6944 quando fu martellato.

É fusibilissimo e si liquefa bene al di sotto del calore rovente. Ad una temperatura che sembra pochissimo oltrepassare l' ebollizione del mercurio, bolle e distilla sotto forma di gocciole. I vapori di cadmio non hanno alcun odore particolare.

Ugualmente che lo stagno, non soggiace all'aria ad alcuna alterazione; soltanto dopo qualche tempo si ricopre d' una pellicola grigiastra, di aspetto semimetallico. Riscaldato all'aria libera, s'infiamma facilmente e arde spargendo un fumo giallo brunastro, e deponendo un' inverniciatura gialla sui corpi vicini. Questo fumo non ha alcun odore speciale.

Il cadmio è del numero dei metalli che si disciolgono negli acidi con isviluppo di gas idrogeno; ciò non avviene peraltro che cogli acidi possenti, e mediante il calore. Le dissoluzioni sono scolorite. Secondo Herapath, il cromato potassico non lo intorbida punto, e, quando vi produce un precipitato, ciò prova che contengono dello zinco o del piombo.

Ossido cadmico. Non si conosce che un solo ossido di cadmio ottenuto colla combustione del metallo, oppure precipitando una dissoluzione di ossido cadmico con un carbonato alcalino, lavando e calcinando il precipitato. Il colore dell'ossido cadmico varia secondo il suo stato di aggregazione; esso è di un giallo rossastro carico, oppure bruno chiaro, bruno carico, od anche nero. Il suo peso specifico è 8,183. Non è fusibile, nè volatile ad un' altissima temperatura ; ma quando si mesce con carbone in polvere, apparisce che si volatilizzi anche ad un calor moderato, per la facilità con cui si ripristina, e perchè il metallo

volatilizzato s' infiamma, e riproduce dell' ossido, ardendo all' aria libera. Sottomettendo il cadmio, in un matraccio di vetro a collo lungo, ad una leggiera ebollizione lungo tempo prolungata, si ottiene, secondo Herapath, un ossido cadmico cristallizzato in aghi porporini, opachi ed aggruppati in forma di raggi. L'ossido cadmico è insolubile nell' acqua; ma forma con essa un idrato che si ottiene precipitandolo, con un alcali caustico, dalla sua dissoluzione in un acido. *L'idrato cadmico* è bianco, perde la sua acqua per l' azione del calore, ed assorbe l' acido carbonico quando si tiene in vasi aperti. Gli alcali caustici fissi non lo disciolgono; ma è solubile nell'ammoniaca. L' ossido cadmico anidro su cui si versa dell'ammoniaca, diviene prima bianco, poi si discioglie. Separandone l'ammoniaca coll' evaporazione, l' ossido si depone allo stato d'idrato mucilagginoso. Il carbonato ammonico non lo discioglie: in conseguenza lo si adopera per ispogliare l'ossido cadmico dall' ossido zinchico che può contenere, e che n' è disciolto da esso.

L'ossido cadmico è composto di 87,45 parti di cadmio e 12,55 di ossigeno; cioè 100 parti di metallo vi sono combinate con 14,351 di ossigeno.

Solfuro cadmico. Il cadmio si combina collo zolfo per via umida e per via secca. Il gas solfido idrico forma, nelle soluzioni di cadmio, un precipitato di un bel color giallo o rosso di fuoco, somigliante un poco all'orpimento: lo si distingue peraltro in ciò, che non si riunisce in fiocchi, e che facilmente cade al fondo del liquore. Per via secca si ottiene questa combinazione meno facilmente, facendo fondere il cadmio collo zolfo, oppure calcinando un miscuglio di ossido cadmico e di zolfo.

Il solfuro cadmico è fisso. Non si fonde che al rosso bianco nascente, e cristallizza, durante il raffreddamento, in lamine micacee, semitrasparenti, di bel colore citrino. Finchè è caldo, il suo colore sembra di un rosso cremisi intenso; ma passa al giallo col raffreddamento. A freddo esso viene disciolto dall'acido idroclorico concentrato, con isviluppo di gas solfido idrico, senza che depongasi solfo; ma l' acido diluito lo discioglie difficilmente, anche col soccorso del calore. Ridotto

in polvere fina, produce un colore rosso di fuoco, di tanta bellezza che può divenire di un gran prezzo per la pittura, sì ad olio che a tempera, e fornisce bellissime tinte di verde, mescendolo coi colori azzurri.

Il solfuro cadmico è composto di 77,60 parti di metallo, e 22,40 di zolfo, ossia di 100 del primo e 28,866 del secondo.

Fosfuro di cadmio. Il fosforo si combina facilmente col cadmio; il fosfuro che ne risulta è grigio, di poco splendore metallico, spezzabile e pochissimo fusibile. Riscaldato in vasi aperti, brucia con una fiamma fosforica vivissima e si trasforma in fosfato cadmico. Si discioglie nell'acido idroclorico con produzione di gas fosfuro d'idrogeno.

Leghe di cadmio. Il cadmio si combina facilmente con altri metalli, e con essi forma leghe spezzabili. Esposte queste leghe ad un' altissima temperatura, il cadmio si volatilizza. Furono poco studiate.

Il cadmio forma col platino una combinazione pochissimo fusibile, bianca argentina, spezzabile. Cento parti di platino ne ritengono, al calore rovente, 117,3 di cadmio : perciò in questa lega, i due metalli richiedono la stessa quantità di ossigeno per passare allo stato di ossidi.

Il cadmio produce col *rame* una lega bianca, traente un poco al giallo, e spezzabile. Alcuni centesimi di cadmio bastano a rendere il rame spezzabile. Cento parti di rame ne ritengono, al calore rovente, 82,2 di cadmio; proporzione vicina a quella in cui i due metalli assorbono la stessa quantità di ossigeno per trasformarsi, il rame in ossido rameoso, il cadmio in ossido cadmico. Se si riscalda la lega fino al punto di fusione del rame, il cadmio distilla in totalità.

Il cadmio si unisce facilmente al *mercurio*, e forma un amalgama di bel color bianco argentino, che cristallizza in ottaedri. I cristalli cadono al fondo del mercurio, ed hanno in conseguenza una densità maggiore di esso, si liquefanno a + 75 gradi. L'amalgama saturato di cadmio è formato di 21,74 parti di cadmio e di 78,26 di mercurio : in conseguenza i due metalli si trovano combinati in tale proporzione che loro abbisognerebbe un' eguale quantità di ossigeno per trasformarsi l' uno in ossido mercurioso, l'altro in ossido cadmico.

Il cadmio non essendo scoperto che da poco non si è potuto trarne gran vantaggio. Se si pervenisse ad ottenerne in quantità maggiori, la sua malleabilità potrebbe renderlo utile negli usi ordinarii della vita. È presumibile che la prima applicazione che si farà di questo metallo, sarà di adoperarlo, allo stato di solfuro, come un colore, ad uso dei pittori. Si cominciò ad usare in medicina il solfato cadmico, come rimedio contro i mali d' occhi; ma non è ben deciso se debbasi anteporlo ai sali zinchici, da' quali vien sostituito sovente nelle circostanze in cui si prescrivono le dissoluzioni di cadmio.

15. *Dello zinco.*

Lo zinco era già conosciuto dagli antichi; principalmente la miniera di zinco chiamata calamina, adopratasi fino dai primi tempi a preparare l'ottone, combinandolo col rame. I greci chiamavano questo minerale *cadmia*, in memoria di Cadmo, che primo avea loro insegnato ad usarne. La denominazione di zinco è stata introdotta da Paracelso, al principio del sedicesimo secolo. Lo zinco sembra essere stato riconosciuto come un metallo particolare, al tempo in cui fu asportato dalla China; poichè soltanto verso la metà del secolo precedente si scoprirono i mezzi di trarlo dai minerali esistenti in Europa. Già nel 1742 Svab fece in Isvezia degli assaggi per estrarlo dalla Blenda arrostita, distillandola col carbone in polvere; ma il prodotto non pareggia le spese dell' operazione.

Il zinco non si è peranco trovato allo stato nativo; la natura ce lo offre combinato col zolfo nel minerale conosciuto sotto il nome di blenda, od unito alla silice o all'acido carbonico, costituente la calamina, oppure allo stato di solfato zinchico.

Per ottenere lo zinco allo stato metallico, è necessario servirsi di un altro apparecchio di ripristinazione diverso da quello di cui

ho parlato finora, poichè si volatilizza ad un forte calore rovente. Altre volte arrostivasi la calamina, si mesceva con carbone in polvere, introducevasi il miscuglio in grandi crogiuoli conici, nel cui fondo eravi un tubo di ferro che passava attraverso un'apertura nella graticola del fornello, e giungeva sopra un recipiente pieno di acqua. L' apertura superiore del crogiuolo chiudevasi con argilla, e s' innalzava la temperatura fino al punto necessario per operare la ripristinazione dello zinco, i cui vapori, obbligati a discendere pel tubo di ferro, andavano a raffreddarsi e condensarsi nel recipiente. Aveasi l' attenzione di non riscaldare a segno di fondere il minerale, senza la quale precauzione sarebbe colato pel tubo. Oggidì, arrostita la calamina, si mesce con carbone in polvere, e si riscalda il miscuglio in cilindri di ferro, posti orizzontalmente : quando lo zinco comincia a ripristinarsi, si adatta all' apertura dei cilindri un piccolo recipientė rotondo dello stesso metallo, come si opera per estrarre lo zolfo dalla pirite, colla distillazione. Il metallo, così ottenuto, si fonde e si cola negli stampi.

In questo stato, lo zinco non è puro, contiene sovente del ferro, del piombo, dell'arsenico, del rame e del carbonio : per depurarlo da questi corpi stranieri bisogna distillarlo una seconda volta. Questa operazione si eseguisce in un crogiuolo, al cui fondo è attaccato un tubo della stessa pasta del crogiuolo, e lutato in maniera che la giuntura resista all' azione del fuoco : questo tubo ascende nell' interno del crogiuolo, un poco al di sopra della metà della sua altezza, discende attraverso la graticola e termina in un vase di acqua. S' introduce lo zinco nel crogiuolo in tale quantità che fuso arrivi alla metà del tubo, e si luta ermeticamente la bocca del crogiuolo. Dopo lo si riscalda al rovente ; il metallo bolle, ed i suoi vapori sono scacciati d' alto in basso pel tubo che, per la disposizione dell' apparecchio, conserva sempre bastante calore, acciocchè il metallo non possa rappigliarsi ed ostruirlo, il quale inconveniente non potrebbe evitarsi adoperando una storta ordinaria. Avviene

talora che bisogna distillare lo zinco una terza volta per ottenerlo perfettamente puro. Allorchè si opera la distillazione in una storta, bisogna togliere continuamente, mediante una bacchetta di ferro ricurva, lo zinco che si solidifica nel collo, e finalmente lo ottureребbe; ma lo zinco così ottenuto contiene del ferro.

Lo zinco ha un colore bianco risplendente. Con un lento raffreddamento, cristallizza in groppi di prismi a quattro piani, o di prismi piatti a sei piani. È pochissimo flessibile; rompendolo, presenta una spezzatura cristallina. Alla temperatura ordinaria, lo zinco può esser ridotto, col martello, in fogli sottili, senza che si fenda agli orli: a tal modo si aumenta la sua densità fino di un ventesimo. Lo zinco che trovasi ordinariamente in commercio non è sì malleabile, e facilmente si frange alla temperatura dell'aria; ma alla temperatura dell'acqua bollente, e ad alcuni gradi al disopra fino a + 150 gradi, può essere battuto, laminato in fogli sottili, tirato in fili esilissimi, ecc.; l'estensibilità che acquista per l'elevazione della temperatura, lo rende applicabile ad usi economici importantissimi. A + 205 gradi, ritorna frangibile, e si può polverizzarlo in un mortajo riscaldato fino a questo punto. A + 360 gradi si fonde, e, al rosso bianco, bolle e distilla, se si opera in vasi chiusi; ma, all'aria, si accende e brucia, con una fiamma bianca abbagliante, spargendo un denso fumo bianco. Il peso specifico dello zinco fuso è 6,862; quello dello zinco battuto arriva fino a 7,215. Lo zinco ha una mollezza particolare, poichè rimane aderente alle lime ed al taglio delle forbici con cui si lavora, come non avviene col piombo quantunque sia molto più molle. Il rame possede la stessa proprietà, ma ad un grado molto inferiore; l' ottone al contrario, ch' è composto di rame e di zinco, non n'è dotato. Se lo zinco ordinario è molto più spezzabile dello zinco distillato, ciò sembra provenire perchè le sostanze straniere contenute nel primo, si trovano interposte fra i cristalli di zinco puro, e ne diminuiscono la coesione; imperciocchè, quando si decompone, sotto acqua, il cloruro argentico, prima fu-

so, mediante lo zinco colato e cristallizzato, si discioglie soltanto lo zinco puro, e, a misura che la soluzione si opera, si vede che si precipitano dei piccoli cristalli neri che sono delle leghe di zinco con altri metalli.

Ad un'alta temperatura, l'affinità dello zinco per l'ossigeno è molto energica, e sorpassa quella della più parte degli altri metalli; perciò esso ne opera la ripristinazione. Alla temperatura dell'aria, non decompone l'acqua, quando l'aria, ne è esclusa; ma se si umetta la limaglia di zinco coll'acqua, e si abbandona a sè stessa, la massa acquista, dopo qualche tempo, un color carico, ed aumenta di volume; si svolge del gas idrogeno con visibile effervescenza, ed il metallo finalmente convertesi in un ossido grigio chiaro. Al calore rovente, lo zinco decompone il vapore dell'acqua. Esso si discioglie nella più parte degli acidi, con isviluppo di gas idrogeno, e precipita quasi tutti i metalli malleabili allo stato metallico dalle loro dissoluzioni negli acidi; il ferro ed il nichelio non ne sono eccettuati, ma è necessario che le dissoluzioni di questi due metalli sieno neutre e concentrate, e si tengano in luogo caldo ed in vase chiuso. Tra i metalli non malleabili, l'antimonio, il telluro, l'arsenico ed il bismuto sono ripristinati, e precipitati dallo zinco. Alcuni metalli, ch'esso non ripristina, ne sono precipitati allo stato di ossidi; in tal caso lo zinco si ossida a spese dell'aria e dell'acqua, e l'ossido zinchico, come base più forte, si sostituisce all'ossido prima contenuto nella dissoluzione.

Ossidi di zinco. Si conoscono tre gradi di ossidazione dello zinco:

1.° *Sottossido di zinco.* Si forma alla superficie dello zinco restato esposto per lungo tempo al contatto dell'aria; si produce parimenti quando si tiene lungamente lo zinco ad una temperatura elevata, non però eccedente quella ch' è necessaria a fonderlo, od anche quando si lascia lungo tempo nell'acqua. Questo sottossido è di un grigio nerastro, finchè è umido; ma, colla diseccazione, diviene

d'un grigio chiaro. Ordinariamente esso forma una crosta sottile che non aumenta di più, nè prova alterazione all'aria; è dotato di molta durezza, e resiste, meglio che lo stesso metallo, all'azione meccanica e chimica degli altri corpi. Un pezzo di zinco, bastantemente sottossidato alla sua superficie, si discioglie con estrema lentezza negli acidi, e soltanto al calore dell'ebollizione. È questo sottossido che quando si fa uso della pila elettrica, rende tanto difficile snettare le piastre adoperate. Secondo Dulong, lo si ottiene parimente quando si calcina l'ossalato zinchico in vasi distillatorii; si svolge un miscuglio di gas acido e di gas ossido carbonici, ed il sottossido rimane nella storta. Si pretese che quest'ossido non esistesse, appoggiandosi al fatto che, nella più parte dei casi, l'azione degli acidi lo converte in ossido zinchico, che tosto disciogliesi, ed in zinco metallico, che si discioglie con isviluppo di gas idrogeno. Ma questa proprietà di trasformarsi, per l'azione degli acidi in ossido od in metallo, è precisamente quella che caratterizza i sottossidi.

2.° *Ossido zinchico.* Si ottiene bruciando il metallo all'aria libera, oppure disciogliendo lo zinco negli acidi mescolati coll'acqua: l'acqua si decompone, svolgesi del gas idrogeno, e l'ossido può essere precipitato dalla dissoluzione con un alcali. Per eseguire il primo di questi metodi, si dispone un gran crogiuolo, in guisa che sia leggermente inclinato; si riscalda fino al rosso bianco; poi vi si gettano poco a poco dei piccoli pezzi di zinco, i quali s'infiammano e si convertono in ossido zinchico. Una parte di quest'ossido scappa sotto forma di vapori; ma ne resta molto allo stato di fiocchi lanuginosi, d'un bianco giallastro, che si distaccano di tratto in tratto dalla superficie del metallo, per lasciare un libero accesso all'ossigeno. Raccolta una certa quantità di ossido, la si toglie con un cucchiajo di ferro, prima d'introdurre nuovo zinco nel crogiuolo. Se si porta immediatamente in luogo oscuro, si vede diffondere una luce azzurrastra per mezz'ora ed anche più; l'ossido zinchico co-

si ottenuto contiene talvolta piccoli pezzi di zinco metallico, e fa d'uopo separarnelo colla levigazione. Per averlo allo stato di perfetta purezza, si discioglie nell'ammoniaca caustica, si feltra la soluzione, si evapora fino a secchezza, e si calcina il residuo.

L'ossido zinchico puro è bianco, e diviene giallo quando si riscalda; ma riprende il suo primitivo colore col raffreddamento, quando non contenga del ferro; in tal caso conserva la tinta giallastra. Altre volte chiamavasi *lana philosophica*, a cagione della sua apparenza lanuginosa; gli si dava anche il nome di *nihilum album*. Nelle farmacie, trovasi dell'ossido zinchico impuro, proveniente dalla combustione dello zinco nelle fonderie di ottone, ove si depone sulle pareti dei fornelli, vi si agglomera e si riunisce in pezzi duri. I pezzi biancastri hanno il nome di *pompholix*; quelli di tinta più grigia si chiamano *tutia*.

Non si può preparare l'ossido zinchico, precipitando, con un alcali, il solfato zinchico del commercio; poichè il precipitato così ottenuto è un carbonato, contenente ordinariamente tale quantità di ferro, ch'esso acquista un color verde carico quando si calcina in vasi chiusi.

L'ossido zinchico si discioglie negli alcali: quando si evapora la soluzione, si ottiene una massa salina, bianca e brillante, che attrae l'umidità dell'aria. Esso è anche disciolto dall'ammoniaca caustica, nonchè dal carbonato ammonico, dalla cui dissoluzione si precipita quando si evapora. Lo zinco metallico non si discioglie che lentamente, con isviluppo di gas idrogeno, quando si mette a digerire con un alcali caustico, principalmente coll'ammoniaca. Una soluzione saturata di ossido zinchico nell'ammoniaca caustica concentrata, si precipita in parte versandovi dell'acqua. L'ossido è ugualmente precipitato dalle dissoluzioni acquose delle terre alcaline, che in parte si uniscono all'ossido zinchico. Esso ha una tale affinità per l'allumina, che mescendo una soluzione di ossido zinchico nell'ammoniaca, con una soluzione di allumina nella potassa

caustica, si precipita una combinazione della terra coll' ossido zinchico; questa combinazione è solubile in un eccesso dell'uno o dell' altro alcali. Trovasi nel regno minerale una combinazione di questi due ossidi cristallizzata in ottaedri regolari; essa venne chiamata *gahnite* dal nome di Gahn che la scoperse. Un' alta temperatura non l' altera minimamente. Essa è più dura che la più parte degli altri minerali. L' allumina vi contiene sei volte altrettanto ossigeno che l' ossido zinchico. Se si precipita, colla potassa caustica, una soluzione di cloruro zinchico, si ottiene un precipitato bianco e voluminoso, che è un *idrato zinchico*, il quale abbandona l' acqua quando si sottomette alla distillazione.

Cento parti di zinco si combinano con 24,8 di ossigeno, per produrre l' ossido zinchico; sicchè quest' ossido è composto di 80,13 parti di metallo e 19,87 di ossigeno.

Surossido di zinco. Fu scoperto da Thenard, che lo prepara prendendo l' idrato zinchico allo stato gelatinoso, versandovi sopra una soluzione acquosa di surossido idrico, contenente 7 ad 8 volte il suo volume di ossigeno, ed agitando bene il miscuglio. La dissoluzione di surossido deesi porre in eccesso. Del resto, bisogna osservare, in tal caso, le stesse precauzioni di cui ho parlato trattando del surossido di rame. Il surossido di zinco è bianco; ma, per poco ferro che contenga, ha un aspetto giallastro. Esso è insolubile nell' acqua; è senza sapore, senza odore, e si decompone spontaneamente mantenuto in istato umido o riscaldato. Gli acidi lo decompongono, disciolgono l' ossido zinchico, e riproducono il surossido idrico. La sua composizione quantitativa non venne determinata in maniera sicura.

Solfuro zinchico. L' esistenza di questo composto fu posta in dubbio per lungo tempo, e varii chimici l' hanno interamente negata. Gli uni fondavano la loro opinione, considerando che la combinazione non avviene per via secca se non ad una temperatura tanto elevata, che il solfo distilla senza aver agito sullo zinco; e gli al-

tri, perchè il solfuro di zinco è interamente provveduto dei caratteri appartenenti ordinariamente ai solfuri metallici. Venne dimostrato, con posteriori esperienze, che possono i due corpi combinarsi, ma con uno sviluppo di calore tanto forte che la massa detona. Un miscuglio di ritagli di zinco e di cinabro, da me esposto, in una storta di vetro, ad una elevazione di temperatura forte e rapida, detonò, come farebbe un corpo combustibile mescolato col nitro; nel tempo stesso il mercurio fu ripristinato e distillò. Ad un calore meno forte, la maggior parte del cinabro si sublima senza soggiacere ad alterazione. Quando si riscalda un miscuglio di limaglia di zinco e di persolfuro di potassio, lo zinco detona in maniera tanto violenta da dirsi una esplosione.

Il solfuro di zinco è una polvere leggera, voluminosa, di un giallo di paglia, che si discioglie con estrema lentezza nell'acido idroclorico concentrato, svolgendo del gas solfido idrico.

Questa combinazione trovasi anche in natura allo stato cristallino; essa ha il nome di *blenda*, ed il suo colore è giallo solforato, bruno o nero, secondo le sostanze straniere che contiene. Esposta in vasi chiusi ad un'altissima temperatura, si fonde.

Si può anche preparare il solfuro di zinco distillando un miscuglio di ossido zinchico e di zolfo.

La difficoltà che trovasi a combinare lo zinco col solfo, condusse ad un metodo altre volte usato, e che non è forse senza vantaggi per purificare lo zinco in grande senza ricorrere alla distillazione. Facevasi fonder il metallo in un crogiuolo, e con un mestatoio di legno vi si introduceva un miscuglio di solfo e di grascia: con tal metodo voleasi solforare il piombo, l'arsenico, il rame, senza intaccare lo zinco.

Per via umida ottiensi il solfuro di zinco, facendo passare una corrente di gas solfido idrico attraverso una soluzione saturata di zinco: una parte del metallo si precipita; ma quando il liquore è divenuto acido fino ad un certo punto, l'azione si arresta. La tota-

lità dello zinco non è precipitata se non quando si mesce la soluzione con un solfoidrato. Ottiensi allora un precipitato bianco, insolubile in un eccesso del precipitante, nonchè nella potassa caustica, e che difficilmente viene disciolto dall'acido idroclorico concentrato. Riscaldato in vasi privi di aria, si agglomera, abbandona un poco di acqua e diviene di un giallo pallido.

Il solfuro di zinco è una solfobase energica. Secondo Berthier, si unisce, colla fusione, al carbonato potassico. Unendo sei parti di blenda in polvere con cinque ed un terzo di carbonato calcico, una di carbone polverizzato, e riscaldando il miscuglio in un conveniente apparecchio, si ottiene lo zinco ripristinato.

Il solfuro zinchico è composto di 66,72 parti di zinco e 33,28 di solfo, oppure 100 parti di metallo vi sono combinate con 49,9 di solfo.

Fosfuro di zinco. Lo si prepara col metodo ordinario. Esso somiglia al piombo nel colore e splendore, è un poco duttile, e diffonde l'odore del fosforo quando si lima. Se si espone in una storta, a un violento calore, un miscuglio di sei parti d'ossido zinchico, sei di acido fosforico ed una di carbone in polvere, ottiensi una massa sublimata, bianco-argentina, la cui spezzatura vetrosa ha lo splendore metallico. Questo sublimato si considerò un ossifosfuro di zinco; ma, siccome ottiensi anche quando si distilla, in una storta di vetro lutata, un miscuglio di due parti di zinco ed una di fosfuro, è verisimile che sia zinco metallico completamente saturato di fosforo. Con quest'ultimo metodo formasi nel tempo stesso un sublimato rosso, la cui natura non è stata esaminata.

S'ignora fino a qual grado lo zinco si unisca al carbonio; ma lo zinco che trovasi in commercio, ne contiene quasi sempre. Quando si riscalda il cianuro di zinco in vasi distillatorii, si ottiene un carburo più carico di carbonio. Quest'è una polvere nera che piglia fuoco gettata sui carboni ardenti, brucia con fiamma e lascia dell'ossido zinchico.

Si pretende che lo zinco possa disciogliersi nel gas idrogeno: ma è probabile che siasi preso per zinco quello che era arsenico; poichè lo stesso zinco distillato può contenere una piccola quantità di arsenico.

Leghe di zinco. Lo zinco si unisce facilmente, colla fusione, al *potassio* ed al *sodio*; la combinazione somiglia, nell'aspetto e nelle proprietà chimiche, alle leghe di questi metalli coll'antimonio e col bismuto.

È difficile combinare lo zinco col *selenio* ugualmente che col solfo. Riscaldando un miscuglio di selenio e di zinco in apparecchi distillatorii, il selenio si stende sulla superficie dello zinco, che ne diviene in certo modo amalgamato; ma prolungando l'azione del calore, il selenio distilla, e lascia lo zinco coperto d'uno strato giallo citrino: questo strato è un seleniuro di zinco. Facendo passare dei vapori di selenio sullo zinco riscaldato rovente, si combina con esplosione, e l'interna parete del vase si copre d'una polvere citrina. Se si tratta a freddo il seleniuro di zinco polveroso, coll'acido nitrico allungato, lo zinco si discioglie, e rimane il selenio sotto forma di polvere rossa, che si discioglie ugualmente riscaldando l'acido.

Le stesse cagioni che rendono difficile la combinazione dello zinco col solfo, si oppongono all'unione dello zinco e dell'*arsenico*. La lega n'è grigia e spezzabile.

Esiste una simile combinazione coll'*antimonio*.

Ho già parlato delle leghe di zinco coi metalli nobili, facendo la storia di essi.

Lo zinco si combina facilmente col *mercurio*. Una parte di zinco e due di mercurio formano un amalgama che cristallizza quando si fa raffreddare lentamente. L'amalgama d'una parte di zinco, una di stagno e due a tre di mercurio, adoprasi per ispalmare i strofinatori delle macchine elettriche.

La lega di zinco e di *rame* compone l'*ottone*. Non la si prepa-

ra già sempre facendo fondere immediatamente un miscuglio dei due metalli, ma più d'ordinario riscaldando il rame con un miscuglio di carbone e di calamina, nella quale operazione lo zinco si ripristina, passa allo stato di gas ed il rame lo assorbe. Peraltro oggidì si fabbrica la maggior parte dell'ottone fondendo insieme lo zinco ed il rame; ma bisogna operare con molta circospezione, perchè i metalli si riscaldano mentre si combinano, e vengono lanciati con esplosione da tutte le parti quando acquistano l'uno e l'altro la temperatura del rame fondentesi. I fabbricatori d'istrumenti pretendono che l'ottone, preparato con questo metodo, sia meno denso e meno adattato alla costruzione d'istrumenti ch'esigono una precisione. Due a tre parti di rame ed una di zinco danno l'ottone ordinario, ch'è d'un color giallo chiaro. Alla temperatura ambiente, questa lega si avvicina al rame riguardo alla sua duttilità, ma, al calore rovente, è spezzabile: si fonde ad una temperatura meno elevata del rame. Il suo peso specifico è circa un decimo maggiore di quello indicato dal calcolo. Se si lava la sua superficie con ammoniaca caustica, essa diviene talvolta bianca, perchè il rame è ossidato e disciolto dall'alcali prima dello zinco, che rimane; se si lava con acido idroclorico, lo zinco disciogliesi il primo e l'ottone diviene rosso. Parti uguali di zinco e di rame, od una parte del primo e quattro del secondo, danno una lega di un giallo più carico, somigliante all'oro, per cui dicesi *similoro*. Questa lega è malleabile, anche al calore rovente, e lo diviene ancor più facendovi entrare un poco di acciajo fuso. Si conoscono sotto i nomi di tornback, pinschbeck, ecc. varie altre leghe di zinco e di rame. A questa occasione farò conoscere un metodo usato in Inghilterra per trasformare la superficie del rame in ottone in guisa di produrre una falsa doratura. Si fanno bollire una parte di zinco e 12 parti di mercurio con acido idroclorico, tartaro greggio ed acqua; s'introduce in questo liquore il rame, la cui superficie venne prima bene snettata coll'acido nitrico. In tal caso, non è facile spiegare in virtù

di quale affinità il rame precipiti lo zinco, contro l'ordine solito; se non che, essa sembra esser la conseguenza di un'azione elettrica, messa in giuoco dal mercurio.

Secondo Cooper, un miscuglio di 16 parti di rame, una di zinco e 7 di platino, dà un ottone talmente somigliante all'oro di 16 carati (cioè contenente $\frac{2}{3}$ d'oro puro), che si può adoperarlo utilmente per le minuterie. Esso è malleabilissimo, e quando non contiene ferro, si può ridurlo in fogli sottili e tirarlo in fili delicati; ma $\frac{1}{2000}$ di ferro basta a privarlo d'una gran parte della sua malleabilità. Esso non cangia punto all'aria, e l'acqua forte ordinaria non lo intacca, a meno che non si riscaldi fino all'ebollizione. Per preparar questa lega, si fa prima fondere il miscuglio di rame e di platino sotto uno strato di carbone polverizzato e con del borace come flusso; poi si ritrae il miscuglio dal fuoco, e vi si aggiunge lo zinco mescendo la massa.

Lo zinco aumenta la durezza del *piombo* e lo rende più atto a ricevere una politura. Questi due metalli si allegano in ogni proporzione, e conservano la loro malleabilità, anche quando la quantità dello zinco è il doppio di quella del piombo.

Lo zinco forma collo *stagno* una lega poco duttile, ma dura e sonora. Si pretende ch'entri dello zinco nel pewter degl' Inglesi.

Lo zinco ed il *bismuto* non hanno potuto allegarsi.

Lo zinco serve, come si è detto, a fabbricare l'ottone; allo stato di fogli laminati si adopera agli stessi usi come il piombo ed il rame. I tentativi fattisi, negli ultimi tempi, per adoperarlo nella costruzione degli arnesi di cucina, non riuscirono, perchè viene attaccato dagli acidi liberi. Ho già parlato, trattando dell'elettricità, del partito che si può trarre da questo metallo per produrre dei fenomeni elettrici.

L'ossido e i sali zinchici si adoperano in medicina, sì esternamente che internamente. Le preparazioni di zinco, amministrate internamente, agiscono con molta efficacia, come fortificanti, astrin-

genti ed antispasmodici. Il solfato di zinco è un vomitivo, la cui azione è pronta e sicura; se ne fa prendere, secondo le circostanze, da 15 fino a 60 grani. Esternamente si adoperano l' ossido zinchico, le soluzioni di solfato, gli empiastri di ossido zinchico e di piombo, come mezzi disseccativi, fortificanti ed astringenti.

Del nichelio.

Questo metallo è pochissimo sparso in natura. Combinato coll' arsenico e mescolato con un poco di ferro, di rame e di cobalto, forma un minerale particolare, *nichel arsenicale*. Talvolta trovasi allo stato sia di ossido sia di arseniato nichelico. In Isvezia, si trovò, a Loos nell'Helsingland, combinato col solfo e col arsenico, e nella miniera di rame di Kuso, presso Fahlun, o presso Gahn, esso entra nella composizione d' una pirite solforosa compatta. Inoltre questo metallo non manca quasi mai nelle pietre meteoriche.

La sua combinazione più ordinaria coll'arsenico ha il colore del rame metallico; e siccome i lavoratori di miniere tedeschi, che i primi la trovarono, tentarono invano di estrarne del rame, essi le diedero il nome di falso rame (Kupfer-Nikel). Il celebre mineralogista svedese, Cronstedt, scoprì, nel 1751, che questo minerale conteneva un metallo particolare da lui chiamato nichelio; la quale scoperta Bergman confermò posteriormente con numerose esperienze eseguite assai accuratamente.

Non si estrae in grande il nichelio dalle sue miniere. Per ottenerlo bisogna operare in piccolo e separarlo dai metalli stranieri che lo accompagnano, il che non è senza difficoltà. Si hanno a tale oggetto un gran numero di metodi, di cui la più parte non dà che risultati assai imperfetti. La purificazione del nichelio si divide in due operazioni principali: l' una consiste a sceverarlo dall' arsenico, l' altra riguarda la separazione dei metalli, i cui ossidi fanno l' ufficio di basi, e tra i quali il cobalto, che accompagna costantemente il nichelio, è il più difficile a separare.

Per estrarre il nichelio si prende talvolta il nichel arsenicale, che proviene principalmente da Schneeberg in Sassonia; tal altra un prodotto di officina che ottiensi nel medesimo luogo, e che incontrasi in commercio sotto il nome di *speiss*. Queste due sozze contengono principalmente arsenico e nichelio. Si riduce il minerale in polvere, e si arroste, prima solo, poi con carbone polverizzato; si ripete l'operazione mescendo la miniera in ogni arrostimento con nuova quantità di carbone polverizzato, finchè non si svolgano più vapori arsenicali per l'azione del fuoco. Più che l'arrostimento è completo, meno resta di arsenico. Per ispogliarlo di questo metallo, v'hanno varj metodi; passo ad indicarli tutti, perchè l'uno conviene in un caso, l'altro in un altro.

1.° Si discioglie il miscuglio arrostito nell'acido idroclorico concentrato, si feltra il liquore, si evapora a secchezza, si riscalda la massa quasi fino al calore rovente. L'arsenico, che la miniera arrostita tuttavia riteneva, convertesi, con questo mezzo, in acido arsenico e si discioglie, scacciando poi l'eccesso di acido idroclorico, gli arseniati metallici divengono insolubili nell'acqua, la quale, in conseguenza, discioglie il cloruro di nichelio scevro di arsenico. Se la miniera conteneva molto ferro, la porzione non disciolta è dell'arseniato ferrico, e la dissoluzione contiene del ferro. Se, al contrario, la miniera conteneva pochissimo ferro, talchè non se ne trovi nella soluzione di cloruro di nichelio, il residuo insolubile ritira il nichelio in tanta maggior quantità quanto maggiore fu l'arsenico lasciato dall'arrostimento.

2.° Si mesce il minerale arrostito, in un crogiuolo, con acido solforico concentrato, e si espone il miscuglio a dolce calore, che non deve arrivare al rovente, per cui possa volatilizzarsi l'eccesso di acido solforico; si discioglie il solfato nell'acqua, si aggiunge solfato potassico alla soluzione, e la si evapora fino al punto di cristallizzazione. Si ottiene a tal modo un solfato doppio potassico e

nichelico, che, secondo gli assaggi di Proust e di Richter, non contiene punto di arsenico.

Per evitare l'arrostimento, che esige molto tempo, Thomson propose di disciogliere la miniera di nichelio in un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico: parte dell'arsenico cristallizza, durante il raffreddamento del liquore, allo stato di acido arsenioso. Si aggiunge solfato potassico al liquido, e si fa cristallizzare, per ottenere il sale doppio già citato; ma non bisogna considerare questo sale come spoglio degli ossidi metallici contenuti nella miniera di nichelio, i quali producono col solfato potassico dei sali doppi, che hanno la medesima forma e composizione del sale nichelico, nei cristalli del quale essi entrano in istato di semplice miscuglio.

3.° Si discioglie il minerale arrostito nell' acido idroclorico, si aggiunge del nitrato ferrico alla soluzione: poi la si satura coll'ammoniaca caustica, versatavi in piccole porzioni. Si ottiene dapprima un precipitato bianco, poi un altro bruno-rossastro. Il primo è arseniato ferrico, il secondo dell' ossido ferrico od almeno del sotto-arseniato ferrico. Se, invece d' un precipitato rosso, succede al bianco un precipitato verde, si precipita dell' arseniato nichelico, e allora bisogna versare più nitrato ferrico nel liquore. Allorchè la maggior parte dell'ossido ferrico si è precipitato, si fa bollire il liquore per separarne le ultime porzioni di ferro allo stato di sottonitrato ferrico. Questo metodo venne indicato nelle sue parti essenziali da Berthier.

4.° La miniera arrostita e fortemente calcinata, si discioglie nell' acido nitrico, si neutralizza la soluzione con un alcali, finchè si veda a comparire un precipitato. Vi si versa allora, goccia a goccia, una soluzione di acetato piombico, finchè non si formi più precipitato; questo consiste in un miscuglio di sottoarseniato piombico e di arseniato ferrico, ed il liquore diviene acido per l' acido acetico che non può più ritenere in dissoluzione questi due sali. Si fa poi passare una corrente di gas solfido idrico attraverso il liquore

per precipitare l' eccesso di ossido piombico. Conviene osservare che non si può far uso del nitrato piombico invece dell' acetato; poichè il liquore conterrebbe dell' acido nitrico debole, che riterrebbe una parte dell' acido arsenico in dissoluzione.

5.° Si polverizza grossamente il minerale non arrostito, lo s' introduce in un piccolo apparecchio distillatorio, e si fa attraversarvi lentamente una corrente di cloro gasoso. Riscaldando debolissimamente la polvere, formansi cloruri di arsenico e di solfo, se per altro il minerale contiene solfo ed arsenico. Questi due cloruri distillano e rimangono nella storta dei cloruri di nichelio, di ferro, di cobalto ecc. privi di arsenico e solubili nell' acqua. Questo metodo è preferibile agli altri nelle esperienze analitiche che richieggono molta precisione.

6.° Un altro metodo ancor più sicuro, men dispendioso e più facile, fu trovato da Woehler. Il minerale non arrostito si riduce in polvere fina, si mesce con tre parti di potassa ed altrettanto solfo, si riscalda il miscuglio in un crogiuolo di Hes, coperto, prima dolcemente, acciocchè la massa non sormonti gli orli del crogiuolo; poi fino al calore rovente affinchè entri in fusione. Raffreddato il crogiuolo, si pesta la materia, e si getta nell' acqua, la quale discioglie il solfuro di potassio unitamente alla totalità dell' arsenico, e rimane una polvere cristallina, di splendore metallico, che è un solfuro di nichelio interamente spoglio di arsenico. Decantato il liquore, lavasi il residuo a più riprese coll' acqua, ed a preferenza con acqua calda, finchè questa non eserciti più alcuna reazione epatica. Per eseguire il lavacro, non occorre metter la polvere sopra un feltro, perchè, essendo pesante, si depone prontissimamente; quindi si può facilmente lavarla nello stesso vase. È da osservarsi che la massa non venga riscaldata con troppa forza, poichè il solfuro di nichelio si agglomererebbe in grumi lamellosi, che potrebbero ritenere mescolato un poco di fegato di solfo arsenifero, e sarebbero in conseguenza più difficili a lavare. Il solfuro di nichelio si discioglie nell' acido nitrico, oppure nell' acido solforico, il che è meno costoso, aggiungendovi a poco a poco delle piccole

quantità di acqua-forte. La teoria di questa operazione è la seguente: Il potassio, il nichelio e l'arsenico vengono solforati; la combinazione di solfo e di arsenico che ne risulta, fa l'uffizio, verso i due altri solfuri, di un acido colle basi; ed il solfuro potassico, essendo più forte di queste due basi, ritiene tutto il solfuro di arsenico, e forma secolui un sottosolfo arseniato potassico solubilissimo nell'acqua, mentre rimane il solfuro di nichelio interamente precipitato dalla massa fusa.

Ottenuta, coll' uno o l' altro di questi metodi, una dissoluzione di nichelio, scevra di arsenico, si comincia a spogliarla dall'ossido ferrico, versandovi del nitrato potassico puro e facendo bollire il liquore. Se la quantità di ferro è considerabile, si aggiunge un poco di carbonato potassico al liquore divenuto acido coll' ebollizione, e si fa bollire una seconda volta. Il sottonitrato ferrico si separa; dopo ciò si precipita il rame, facendo passare una corrente di gas solfido idrico attraverso il liquore, il quale infine non contiene più che ossido nichelico ed ossido cobaltico. Si hanno, per separare questi due ossidi, tre metodi, dei quali il primo devesi a Philips, il secondo a Lauier ed il terzo a Berthier.

1.° Il primo metodo conviene principalmente quando si hanno grandi quantità di nichelio a separare da piccole quantità di cobalto. A tale oggetto si mesce la dissoluzione con dell'ammoniaca caustica, finchè gli ossidi metallici, che si precipitano da principio, vengano ridisciolti. Si aggiunge dell' acqua alla dissoluzione azzurra, si fa bollire quanto basta per iscacciarne tutta l'aria atmosferica; poi si versa in un vase, che possasi otturare, e vi si aggiunge potassa caustica finchè abbiasi ottenuto una quantità considerabile di un precipitato verde pomo, e che la dissoluzione abbia perduto il suo colore azzurro. Si ottura il vaso e si lascia in riposo il liquore. Divenuto limpido, esso è di un rosso più o meno carico, secondo che contiene più o meno cobalto. Si decanta la parte limpida, si getta la massa sopra un feltro, e la si lava con acqua bollente. In questa operazione l' ossido nichelico è precipitato dalla sua dissoluzione nell' ammoniaca, mentre l' ossido cobaltico

rimane disciolto. Questo allora ha una grande tendenza a convertirsi in surossido, il quale si precipiterebbe sotto forma d' una polvere nera: appunto per questa ragione devesi usare l' acqua spoglia di aria; bisogna parimenti che la dissoluzione sia diluita, perchè in questo stato l' ossido cobaltico passa meno facilmente ad un più alto grado di ossidazione. Per assicurarsi che l' ossido nichelico precipitato è scevro di cobalto, lo si tratta con un acido diluito, che lo deve disciogliere totalmente senza lasciarvi polvere nera; questa sarebbe surossido di cobalto, di cui si può spogliare la dissoluzione nichelica nell'acido, feltrandola rapidamente; ma bisogna che l' acido non predomini troppo, nel qual caso l' ossido cobaltico sparirebbe dopo qualche tempo.

2.º Il metodo di Laugier conviene principalmente quando si abbia un miscuglio di poco nichelio con molto cobalto: io lo descriverò trattando di questo.

3.º Il metodo di Berthier consiste nel precipitare ad un tempo gli ossidi nichelico e cobaltico colla potassa caustica, lavare il precipitato e diluirlo ancor umido nell' acqua, attraverso la quale si fa passare una corrente di gas cloro. L' ossido cobaltico si converte in surossido, formasi un cloruro di nichelio, che si discioglie, e nel tempo stesso un clorato nichelico, se la quantità di ossido cobaltico non è sufficiente per assorbire tutto l' ossigeno dell' ossido nichelico. Se l' ossido nichelico predominasse nel miscuglio, il surossido di cobalto è scevro di nichelio; all' opposto se l' ossido cobaltico predominasse, il surossido di cobalto contiene un poco di surossido di nichelio.

L' ossido nichelico, scevro di cobalto, viene dalla dissoluzione precipitato con un alcali puro o con un carbonato alcalino. Se vuolsi usarlo per ottenere il nichelio metallico, lo si fa digerire in una soluzione di acido ossalico, si dissecca l'ossalato nichelico insolubile, che si è formato, e si calcina dolcemente in un crogiuolo chiuso; l' acido ossalico ripristina l' ossido nichelico, con produzione di acido carbonico, ed il metallo rimane sotto forma di una massa spugnosa. Per avere il nichelio fuso, si copre d' una polvere di vetro che non contenga me-

tallo, e si espone, in un crogiuolo lutato, al più forte calore che si possa ottenere in un fornello a mantice; il vetro serve di fondente per facilitare la riunione della polvere metallica. Il nichelio può essere ripristinato ad un' alta temperatura, senza che l' esistenza di alcun corpo combustibile sia necessaria. Richter scoprì, nel 1804, che, a somiglianza dei metalli nobili, esso abbandona il suo ossigeno ad un' alta temperatura, e si converte in un bottone metallico. La miglior maniera di operare questa ripristinazione si è d' introdurre l' ossido nichelico purificato in un crogiuolo di Hess coperto, ed esporlo al più forte calore di un forno da porcellana. Il metallo per tal guisa ottenuto è puro, anche quando l' ossido nichelico contenuto avesse altri ossidi metallici, poichè questi si scorificano colla massa del crogiuolo. Devesi eccettuare il caso per altro in cui l' ossido contenesse acido arsenico, perchè allora il metallo si allegherebbe all' arsenico.

L' ossido nichelico può essere ripristinato dal gas idrogeno. Se si opera la ripristinazione ad una temperatura che arrivi appena al rosso nascente, il metallo ripristinato possede, dopo essersi raffreddato nel gas, la proprietà d' infiammarsi e convertirsi in ossido nichelico quando si espone all' aria. Se l' ossido nichelico contiene in miscuglio piccola quantità d' una terra precipitata insieme con esso, il nichelio s' infiamma all' aria, anche quando la sua ripristinazione col gas idrogeno venne operata al calore rosso ciliegio (Vedete a tal proposito la ripristinazione del ferro col gas idrogeno).

Quando il nichelio fuso non contiene punto di cobalto, esso è d'un bianco argentino, inalterabile all' aria e perfettamente duttile, sia freddo che al calore rovente, di maniera che si può ridurlo in fogli di $\frac{1}{500}$ di pollice di spessezza, e tirarlo in fili del diametro di $\frac{1}{50}$ di pollice. Egli è pressochè tanto refrattario quanto il manganese. Il suo peso specifico, secondo Richter, è di 8, 279; e dopo che fu martellato alla fucina, di 8, 666. Tupputi trovò che il peso specifico del metallo ripristinato colla polvere di carbone era di 8, 38, e dopo essere stato martellato di 8, 82. Questo metallo è magnetico pressochè allo stesso grado del ferro, e

conserva il magnetismo comunicatogli, per cui può adoperarsi a farne delle bussole.

Ad un' altissima temperatura il nichelio s' infiamma nel gas ossigeno, per esempio quando lo si pone sopra un carbone acceso, e vi si faccia arrivare del gas ossigeno. Ho anche veduto che un filo di nichelio, alla cui estremità erasi fissato un carbone ardente, s' infiammava in una corrente di gas ossigeno, e bruciava per alcuni istanti. Esso lanciava scintille come il ferro, ma meno brillanti. Gehlen bruciò, nel gas ossigeno, un filo di nichelio ed un filo di ferro riuniti.

Il nichelio si discioglie, con isviluppo di gas idrogeno, nell' acido idroclorico e nell' acido solforico allungato, ma la dissoluzione si opera lentamente. L' acido nitrico lo discioglie parimenti, dopo averlo fatto passare allo stato di ossido nichelico; l' acqua regia non lo porta ad un maggior grado di ossidazione. Le sue dissoluzioni sono verdi.

Ossidi di nichelio. Non si sa finora quanti gradi di ossidazione abbia il nichelio, ma è dimostrato ch'esso possede un ossido e due surossidi, che si possono chiamare ossido nichelico, surossido nichelioso e surossido nichelico.

1.° *Ossido nichelico.* Si ottiene, sia disciogliendo il nichelio nell' acido concetrato, o nell' acido nitrico, e precipitando l' ossido con un alcali, sia ossidando il nichelico calcinandolo col nitro, sia decomponendo il nitrato nichelico col fuoco. Ha un color carico d'un grigio cinereo, ma non è punto magnetico; si discioglie facilmente negli acidi, ma non è solubile nè nella potassa, nè nella soda caustica. L' ossido nichelico forma un *idrato*, che ottiensi precipitando la sua dissoluzione con potassa cau stica in eccesso; l'idrato devesi lavare con acqua bollente per ispogliarlo dell'alcali che vi aderisce. In questo idrato, l'acqua e l'ossido contengono le stesse quantità di ossigeno. Secondo gli esperimenti di Tupputi, lo si ottiene allo stato di polvere cristallina, di un verde chiaro, quando si discioglie il carbonato nichelico nell'ammoniaca caustica, e si decompone il liquore coll' evaporazione. L' ossido nichelico ha molta tendenza

a combinarsi colle basi salificabili. L'ammoniaca lo discioglie acquistando un bel colore celeste; la potassa, l'acqua di barite e di stronziana precipitano l'ossido nichelico da questa dissoluzione. Se si versa un eccesso d' ammoniaca nella dissoluzione dell' ossido nichelico in nn acido che contenga nel tempo stesso un altro ossido metallico od una terra, l' ammoniaca lascia sempre, senza disciorla, una porzione d' ossido nichelico, che si è combinato coll' altro ossido o colla terra, in guisa che l' uso dell'ammoniaca offre un mezzo molto incerto per separare l' ossido nichelico da altri corpi che sono insolubili nell' ammoniaca. Tutte le basi più deboli dell' ossido nichelico, per esempio, l' allumina e l'ossido ferrico, si comportano verso di esso come altrettanti acidi, e ne ritengono piccola quantità, mentre egli stesso fa l' ufficio di un acido, riguardo le basi più forti che, in conseguenza, ne ritengono molto più allorchè si tenta di disciorlo col mezzo dell' ammoniaca. La combinazione dell' ossido nichelico colla potassa resta decomposta lavandola ; l' acqua si impadronisce dell' alcali, e rimane un idrato. Si scaccia l' ammoniaca coll'evaporazione. Le terre alcaline vengono separate per precipitazione, mediante il solfato o il carbonato ammonici. Ma con tal mezzo non può essere la magnesia separata. Non vi si perviene che precipitando l' ossido col solfoidrato ammonico, e decomponendo l' eccesso del solfoidrato con alcune gocce di aceto. Il nichelio si precipita allora allo stato di solfuro, e la magnesia rimane disciolta. La più parte degli ossidi metallici, descritti finora, vengono separati dal nichelio con una corrente di gas solfido idrico, che s' introduce nella loro dissoluzione. Gli altri si separano precipitando la dissoluzione con un carbonato alcalino, e trattando il precipitato coll'ammoniaca caustica. L' ossido zinchico fa solo eccezione, perch' esso viene disciolto e precipitato dagli stessi reagenti che l' ossido nichelico. Si perviene a disciogliere la maggior parte dell' ossido zinchico, trattando il miscuglio dei due ossidi colla potassa caustica; ma per operare la completa separazione, bisogna riscaldare

i due cloruri in un apparecchio distillatorio, nel quale si faccia passare una corrente di gas acido idroclorico; il cloruro zinchico distilla allora ad una temperatura che non basta a volatilizzare il cloruro nichelico.

L' ossido nichelico si discioglie, colla fusione, nel vetro e nei flussi, e loro comunica un color di giacinto carico quand' è caldo, e che perde la sua intensità col raffreddamento.

Secondo le sperienze di Rothhoff, 100 parti di nichelio si combinano con 26, 909 di ossigeno, per produrre l' ossido nichelico, il quale risulta di 78, 71 parti di metallo, e 21, 29 di ossigeno.

2.° *Surossido nichelioso.* Si ottiene decomponendo il nitrato nichelico ad una temperatura che non arrivi al calore rovente, o facendo digerire l' idrato nichelico nella dissoluzione di un clorito. Il surossido nichelioso è nero; si decompone e svolge del gas ossigeno, quando si riscaldi fino al rovente, oppure si metta in digestione nell' acido solforico o nitrico. L'acido idroclorico lo discioglie con isviluppo di gas cloro; ed un miscuglio di ammoniaca e di carbonato ammonico lo discioglie pure con isviluppo di gas nitrogeno; nei due casi, il surossido è ricondotto allo stato di ossido nichelico. Contiene una volta e mezzo altrettanto ossigeno che l' ossido nichelico.

3.° *Surossido nichelico.* Venne scoperto da Thenard. Si ottiene trattando l' idrato nichelico col surossido idrico, colle precauzioni già indicate parlando dei surossidi di rame e di zinco. È di un verde chiaro lordo, e somiglia, per le sue proprietà, ai surossidi di questi due metalli. Nondimeno Thenard considera la sua esistenza come non ancora bastantemente provata. In fatto, contenendo dell' acqua, si può dimandar con ragione se i due surossidi di nichelio non sieno un solo e medesimo grado di ossidazione, e non diversifichino che nel contenere uno di essi dell' acqua. Peraltro il surossido ottenuto, trattando l' idrato nichelico col clorito potassico, differisce interamente, pel suo aspetto, da quello che si ottie-

ne col surossido idrico, quantunque sieno preparati amendue per via umida.

Solfuro nichelico. Il nichelio si combina facilmente col solfo; la combinazione avviene con isviluppo di luce. Il solfuro che ne risulta è di color giallo grigiastro e di splendore metallico; è attratto dalla calamita e disciolto dall'acido nitrico e dall' acqua regia. Al calore rovente si decompone, e produce una efflorescenza di bel color verde.

Ottiensi pure un solfuro nichelico facendo fondere l' ossido nichelico col solfo, o ripristinando il solfato nichelico colla polvere di carbone; ma, secondo Berthier, esso perde con quest'ultimo mezzo una piccola quantità del suo solfo.

Il solfuro nichelico si trova, nel regno minerale, cristallizzato in aghi sottili e capillari; perciò venne chiamato nichelio capillare (Haarkies).

Per via umida si ottiene il solfuro nichelico facendo passare una corrente di gas solfido idrico nella soluzione di un sale nichelico neutro; il nichelio si precipita, finchè la dissoluzione contenga un certo eccesso di acido. Perciò, quando voglionsi precipitare col mezzo del solfido idrico altri metalli che trovansi nella dissoluzione di nichelio, bisogna aggiungervi un eccesso di acido, per opporsi alla precipitazione del nichelio.

Il solfuro nichelico ottenuto con questo metodo è di un giallo bruno carico, quasi nero. Si discioglie in un eccesso di solfoidrato; la soluzione è di un colore giallo brunastro, e, quando contiene molto nichelio, nera ed opaca. Si fecero molti tentativi per separare il nichelio dall' arsenico, mediante il gas solfido idrico: ma non si pervenne giammai interamente; poichè, disciogliendo il minerale di nichelio nell' acido nitrico, una parte dell' arsenico passa allo stato di acido, che il gas solfido idrico non decompone se non imperfettamente. Fu anche proposto precipitare una dissoluzione di nichelio contenente dell' acido arsenico col solfoidrato ammoni-

co, il quale precipita il nichelio, e non l'acido arsenico; ma, oltre che il nichelio viene disciolto da un eccesso di solfoidrato, formasi, al momento della precipitazione, una combinazione di solfuro nichelico e di solfido arsenico, cioè a dire un solfoarseniato nichelico, di maniera che il precipitato non è del tutto scevro di arsenico. Il solfuro nichelico preparato per via umida si discioglie nell'acido idroclorico con isviluppo di gas solfido idrico; il solfoarseniato nichelico non vi si discioglie punto.

Il solfuro nichelico è composto di 64, 76 parti di metallo, e 35, 24 di solfo, ossia 100 parti di metallo vi sono combinate con 54, 41 di solfo.

Arfwedson ha scoperto un grado di solforazione che può chiamarsi *sottosolfuro di nichelio*, e che ottiensi facendo passare una corrente di gas idrogeno sopra il solfato nichelico riscaldato al rovente. Al principio dell' operazione svolgesi dell' acido solforoso e dei vapori d'acqua, ed il sale si converte in una massa gialla pallida di aspetto metallico, che facilmente si fonde in vasi di vetro, quando s' innalza la temperatura. Questa combinazione diversifica dalla precedente nell' essere più fusibile e di un colore più chiaro. Il nichelio vi è combinato con metà meno di solfo che nel solfuro precedente, vale a dire il sottosolfuro di nichelio è composto di 100 parti di metallo e 27, 20 di solfo.

Fosfuro di nichelio. Il fosforo si combina facilmente col nichelio; la combinazione si presenta sotto forma di una massa bianca fusibile, di spezzatura fibrosa. Riscaldata all' aria libera fino al rovente, si decompone.

Il nichelio si unisce al *carbonio*, quando si fa fondere il miscuglio di questi due corpi. Disciogliendo il nichelio nell' acido idroclorico, rimane del carbone, somigliante nell' aspetto alla piombaggine.

Leghe di nichelio. Il nichelio si combina facilmente coll' arsenico, e lo ritiene con forza anche al più violento calore; la lega non

è attaccabile dalla calamita. Il regno minerale ci offre due combinazioni di arsenico e di nichelio: quella che contiene meno arsenico, porta il nome di nichel arsenicale (Kupfer-nichel); essa ha un colore cupreo, giallastro, e molto splendore. La si trovò sotto forma cristallina, a Richelsdorf nella Hassia. In questa combinazione trovansi i due metalli riuniti in tali proporzioni, che, ossidandosi, l'arseniuro si converte in arseniato nichelico neutro. La combinazione che contiene più arsenico è bianca, e, riscaldata in vasi chiusi, abbandona l'arsenico metallico, e si trasforma in nichelio arsenicale. I mineralogisti allemanni la chiamano Arseniknikel. Trovasi inoltre a Loos una combinazione di solfuro nichelico e di arseniuro nichelico, chiamata Nichelglanz (miniera bianca di nichelio). In questo minerale il nichelio è combinato nel tempo stesso con quantità di solfo e di arsenico tali che, allo stato ossidato, ciascuno di questi due corpi basterebbe per formare egli solo un sale neutro coll'ossido nichelico. Quando si ripristina col carbone in polvere l'arseniato nichelico preparato per precipitazione, si ottiene un bottone metallico bianco, non malleabile, la cui spezzatura è di grano fino, e non è punto magnetico; il nichelio vi è combinato con metà meno di arsenico che nel nichelio arsenicale. Piccola quantità di arsenico, aggiunta al nichelio, non lo priva nè della sua malleabilità, nè della sua virtù magnetica, ma lo rende più fusibile; da ciò viene che, negli assaggi al cannello, si ottiene sovente un globulo di nichelio malleabile e magnetico, quantunque il metallo puro sia infusibile al cannello.

Il *titano* si allega colla fusione al nichelio.

Coll'*antimonio*, il nichelio forma una lega di color plumbeo.

La sua combinazione collo *zinco* si presenta sotto forma di una massa bianca e spezzabile, ch'entra nella composizione del packefong dei Cinesi.

La lega di *stagno* e di nichelio è bianca e spezzabile; ad una temperatura elevatissima si può infiammarla.

Il nichelio si allega colla fusione al *ferro* e al *cobalto;* ma queste leghe, e in generale tutte le leghe di nichelio, sono poco conosciute. V'hanno molti metalli co' quali non si tentò ancora di combinarlo.

Finora non si pervenne a combinare il nichelio col *mercurio*.

La lega di nichelio più usata è un miscuglio di rame, stagno, zinco e nichelio conosciuto da lungo tempo alla China sotto il nome di pakefong o tutenag. Il suo colore è bianco, e trae un poco al giallo, quando contiene meno nichelio. È malleabile, e può essere usato a fare oggetti fusi, come candelabri, armi, ec., per la fabbricazione de' quali è preferibile al bronzo ordinario, sì per la sua durevolezza, che per l'uniformità della sua tinta, la quale permette di nettarlo continuamente, mentre non può farsi altrettanto colle argentature senza distruggerle. Dietro più recenti istruzioni, i Cinesi si servono di due specie di pakefong. L'una è bianca, e contiene una maggior quantità di nichelio; essa è di un prezzo elevato ed è proibito esportarla. L'altra è giallastra, e se ne trasporta in gran quantità. Gahn, avendo trovato della pirite nichelifera nei dintorni di Fahlun, la fece servire per istabilir una fabbrica di pakefong, la quale al presente più non sussiste. Se non m'inganno, lo stesso Gahn è quegli che scoprì che il color bianco del metallo malleabile de' Cinesi dipende dalla esistenza del nichelio. Oggidì l'Allemagna fabbrica grandi quantità di questa lega che chiamasi *argentan*. Si uniscono i metalli che la compongono in differenti proporzioni, ma sempre adoprasi l'ottone, cui si aggiunge da $\frac{1}{4}$ fino ad $\frac{1}{3}$ del suo peso di nichelio.

Fino ad ora il nichelio venne poco usato nelle arti; adoprasi unicamente nella abbricazione del pakefong. Tupputi, esaminando l'azione de' sali nichelici sopra i cani, trovò ch'eccita un vomito violento con movimenti convulsivi, senza peraltro uccidere l'animale. Ciò venne confermato dall'esperienze di C. G. Gmelin.

17. *Del cobalto.*

Il cobalto trovasi nel regno minerale combinato coll'arsenico e col solfo, che formano un minerale cristallizzato conosciuto sotto il nome di *cobalto grigio* (glanz-kobalt): lo si trova pure in combinazione col ferro e coll'arsenico nel *cobalto arsenicale* (speiss-kobalt); talvolta si presenta allo stato di ossido e di arseniato, ma rarissime volte allo stato di solfato. La miniera di cobalto più ricercata è quella di Tunaberg nella Sudermania; finalmente, questo metallo incontrasi in quasi tutte le pietre meteoriche.

I minerali di cobalto vennero impiegati da lungo tempo per colorire il vetro in azzurro. Un fabbricatore di vetro in Allemagna, chiamato Schurer, credesi averli adoperati il primo nel 1540. Lo stesso metallo venne scoperto nel 1733 da un chimico Svedese, chiamato Brandt. Il suo nome venne da Cobold, *cobalus*, denominazione sotto la quale gli artieri superstiziosi del medio evo indicavano un cattivo Genio delle miniere, e sembra che le miniere di cobalto fossero così chiamate perchè i lavoratori venivano ingannati dalla loro vantaggiosa apparenza. Posteriormente, quando le fabbriche di vetro e di porcellana se ne servirono in grande quantità come materia colorante, le miniere di cobalto vennero lavorate con molta utilità.

Siccome il cobalto non impiegasi giammai allo stato metallico, non lo si ripristina in grande: i chimici lo preparano eglino stessi, ed è difficilissimo ottenerlo allo stato di perfetta purezza. In generale, si seguono gli stessi metodi adoperati per l'estrazione del nichelio. L'arsenico e gli altri metalli stranieri vengono separati coi metodi ch'io indicai, finchè non rimane più che nichelio. Questi due metalli si accompagnano sempre l'un l'altro, talchè io non so sia si giammai trovato l'uno di essi senza che contenesse qualche traccia dell'altro.

Per ispogliare il cobalto dal nichelio adoprasi a preferenza il metodo di Laugier. Gli ossidi vengono precipitati col carbonato potassico sodico e assai bene lavati; si versa poi sopra di essi una soluzione di acido ossalico, fino a saturazione completa. Un eccesso di acido non discioglie nè l'uno nè l'altro: si decanta il liquore, e si disciolgono gli ossalati nell'ammoniaca caustica; dopo ciò si allunga la soluzione, e si abbandona a sè stessa in un vase di tal forma che faciliti l'evaporazione. L'ammoniaca si volatilizza, e il sale nichelico si precipita sotto forma di polvere verde, mentre il sale cobaltico rimane in dissoluzione. Si decanta il liquore limpido, e, se nello spazio di 24 ore esso non depone più sale nichelico, si evapora a secchezza. Esso è allora scevro di nichelio; ma il sale nichelico depostosi contiene del cobalto, di cui si può privarlo coi metodi ch'io feci precedentemente conoscere.

Se, al contrario, si usò, per separare il nichelio dal cobalto, il metodo di Philips (*V.* pag. 203), si ottiene, dopo la precipitazione del nichelio colla potassa caustica, il cobalto disciolto nel liquore ammoniacale, il quale si evapora; l'ossido cobaltico si depone sotto forma di polvere bruna.

L'ossido cobaltico non possede la proprietà dell'ossido nichelico di ripristinarsi per la sola azione del calore; ed affine di evitare, durante la ripristinazione, la esistenza di un eccesso di carbone, si usa a preferenza l'ossalato cobaltico, che si trasforma ad alta temperatura in gas acido carbonico ed in cobalto metallico; si cuopre quest'ultimo di vetro scevro di metallo e ridotto in polvere, e lo si fonde in un crogiuolo lutato, assolutamente come si opera pel nichelio. L'ossido cobaltico può anche essere ripristinato mediante il gas idrogeno; il metallo che ottiensi così è tanto piroforico quanto il nichelio, specialmente se contiene una terra, per esempio dell'allumina.

Non si studiaron peranco le proprietà del cobalto nello stato di purezza in cui lo si ottiene col metodo testè descritto. Il cobalto

che si ricava coi vecchi metodi e colla ripristinazione mediante un olio e carbone in polvere, non è certo privo di nichelio; il suo colore è grigio, ma più biancastro che quello del ferro, e spezzabile; si pretende però che al rovente oscuro divenga leggermente malleabile. È assai refrattario, poichè vuole, per fondersi, 130 gradi di Wedgewood, e cristallizza, col raffreddamento, in prismi irregolari, i quali si scorgono, quando dopo avere lasciata fissare la superficie del metallo la si pertugia per far colare la porzione ancor liquida contenuta al centro della massa. Esso non si volatilizza ad alcuna temperatura. Si hanno differenti dati sul di lui peso specifico: secondo Tassaert, è di 8,538; secondo Lampaduis, di 8,7; infine io ho trovato di 8,5131 il peso specifico di un pezzo di cobalto puro e ben fuso. Viene attratto dalla calamita, anche quando è scevro di ferro, ma una piccolissima quantità d'arsenico basta a fargli perdere tale proprietà. Toccandolo colla calamita, acquista e conserva un debole magnetismo.

Il cobalto non viene intaccato nè dall'aria, nè dall'acqua, ma al calore rovente si ossida con lentezza, e ad altissima temperatura s'accende è brucia con una fiamma rossa. Gli acidi solforico e idroclorico allungati lo disciolgono lentamente mediante il calore, con isviluppo di gas idrogeno. L'acido nitrico lo discioglie con grande facilità; le dissoluzioni sono cariche e di un bel color rosso.

Ossidi di cobalto. Il cobalto sembra aver tre gradi di ossidazione.

1.° *Ossido cobaltico.* Lo si ottiene, sì quando si calcina fortemente il cobalto all'aria libera, sì quando si discioglie questo metallo nell'acido nitrico o nell'acido idroclorico bollente, e si precipita la dissoluzione con un carbonato alcalino. L'ossido che proviene dalla calcinazione del carbonato cobaltico precipitato è d'un grigio cinereo, e quello che ottiensi dalla combustione del metallo, è azzurro o azzurro grigiastro. Precipitato colla potassa caustica dalla sua dissoluzione negli acidi, è d'un bel colore azzurro; e quando il

precipitato ha bollito alcun tempo, diviene a poco a poco violetto, e talvolta d'un rosso sudicio. Secondo Proust, questo precipitato rosso sudicio è un *idrato cobaltico*; quando lo si calcina in una storta, fornisce dell'acqua e lascia l'ossido col suo colore d'un grigio cinereo. Se si abbandona all'aria libera, l'ossido cobaltico precipitato dà un alcali caustico, esso si colorisce a poco a poco in verde lordo, e conserva questa tinta, quando lo si secca senza riscaldarlo dinanzi. L'ossido azzurro è più soggetto a questo cangiamento dell'idrato, che si può conservare senza alterazione quando lo si fa seccare rapidamente, e non prova il minimo cangiamento una volta che sia secco. Si ottiene lo stesso ossido verde, versando una dissoluzione di cobalto nell'acqua fredda e aereata, contenente un poco di potassa caustica; ma non ha origine, quando l'acqua fu anticipatamente spogliata d'aria coll'ebollizione; non si depone allora che dell'ossido azzurro. Proust provò che è una combinazione dell'ossido cobaltico col surossido di cobalto, poichè, trattato coll'aceto, gli cede dell'ossido cobaltico, mentre il surossido rimane.

L'ossido cobaltico si discioglie colla fusione nei flussi vetrosi, e loro comunica un colore che sembra azzurro alla luce del giorno, e violetto a quella d'una candela, o rossastro quando l'ossido si trova disseminato in una grande quantità di flusso. Per colorire il vetro, occorre una sì piccola quantità d'ossido, che certo nessuna materia colorante non ha tanta intensità quanto questa. Con una troppo grande quantità d'ossido, il vetro diviene nero. Se si fa fondere l'ossido cobaltico col borace e si discioglie la massa vetrosa nell'acqua, difesa dal contatto dell'aria, l'ossido rimane sotto forma d'una massa azzurra voluminosa. Se riscaldasi l'ossido con vetro di borace sopra un testo di porcellana, passa ad un più alto grado di ossidazione,e si ottiene una massa nera, che, mescolata con ossido manganico, serve di color nero nella pittura sullo smalto, e che, calcinata fino al rosso ciliegio, ripassa allo stato di vetro azzurro.

L'ossido cobaltico si combina cogli alcali e forse con le terre.

Fuso con la potassa caustica, vi si discioglie e le comunica un color azzurro; la sua dissoluzione è decomposta dall'acqua e dall'aria libera: nel primo caso, si precipita dell'ossido; nel secondo, del surossido. L'ammoniaca e il carbonato ammonico disciolgono l'ossido cobaltico, prendendo un color rosso; la potassa caustica non lo precipita punto da questa dissoluzione. È probabile che l'ossido cobaltico, come l'ossido nichelico, abbia dell'affinità per altre basi salificabili ancora, e che l'ammoniaca non disciogla tutto l'ossido cobaltico contenuto in questi composti.

Le combinazioni le più osservabili che forma l'ossido cobaltico colle basi, sono quelle che risultano dalla sua unione colla magnesia, coll'allumina e coll'ossido zinchico. Se si versi del nitrato cobaltico sulla magnesia, e la materia si secchi e si calcini, essa acquista una tinta rosea che è debole, ma tanto caratteristica, che, ne'saggi al cannello, si riconosce la esistenza della magnesia ne'minerali che non contengono nè ossidi metallici, nè allumina, triturando il minerale con acqua, facendo cadere una goccia del miscuglio sopra il carbone, diseccando la goccia, e aggiungendovi un poco di nitrato cobaltico; diseccando di nuovo e facendo fortemente roventare il miscuglio. Dopo il raffreddamento, la massa è sempre d'un rosso pallido, ma più o meno distinto, secondo ch'esso contiene più o men di magnesia. Se perviensi a fonderlo, il colore acquista anche maggiore intensità.

Si ottiene la combinazione dell'ossido cobaltico con l'allumina, mescendo un sale di allumina spoglio di ferro , per esempio l'allume di Roma, con una dissoluzione di cobalto perfettamente puro, precipitando il liquore con un alcali, lavando accuratamente il precipitato, seccandolo e fortemente calcinandolo. Ottiensi pure una bella polvere azzurra che puossi paragonare all'oltremare per la purezza della tinta, ed a cui si dà più o meno intensità, facendovi entrare diverse proporzioni di cobalto. Ma perchè questo colore sia perfetto, è necessario che le materie che servono alla sua prepara-

zione sieno interamente scevre di ferro e di nichelio. Si può pure ottenerlo versando del nitrato cobaltico sovra l'allumina già precipitata, facendo seccare il miscuglio e calcinando il residuo. Il colore azzurro di questo prodotto può servire a riconoscere l'allumina al cannello, ed a scuoprire la esistenza di questa terra nei minerali che non contengono punto di ossidi metallici. La massa diviene azzurra colla calcinazione; ma conviene attendere che non entri essa in fusione, poichè allora s' inazzurrirebbe anche quando non contenesse minuzzolo di allumina. Questo colore azzurro fu scoperto da Gahn del pari che l'uso dell'ossido cobaltico, come reagente ne' saggi al cannello. Di giorno può sostituirsi all' oltremare; ma alla luce del fuoco ha una tinta violetta, come tutti gli azzurri di cobalto.

Si prepara la combinazione dell'ossido cobaltico coll' ossido zinchico nella stessa guisa che quella coll' allumina, eccetto però che si adopera in luogo di un sale alluminico un sale zinchico privo di ferro. Dopo essere stata calcinata, questa combinazione è di un bellissimo verde; venne scoperta da Rinman, e ricevette per questo il nome di *verde* di *Rinman*. Non si usa minimamente, poichè la sua bellezza non corrisponde al prezzo elevato a cui vendesi.

Dietro l'analisi di Rothoff, la composizione dell'ossido cobaltico si ravvicina talmente a quella dell' ossido nichelico, che si potrebbe riguardarli come interamente identici; 100 parti di cobalto vi son combinate con 27,097 di ossigeno, ossia 78,68 parti di metallo assorbono 21,32 di ossigeno per produrlo.

2. *Surossido di cobalto.* Ottiensi riscaldando a contatto dell' aria l'ossido cobaltico recentemente precipitato, od agitando quest' ossido con una dissoluzione di clorito calcico; l' ossido acquista un color bruno che finisce col divenir nero. Allo stato di polvere, il surossido ha il colore della terra d'ombre. Lo s' incontra talvolta nel regno minerale. Al calore rosso ciliegia svolge dell'ossigeno, e riducesi allo stato di ossido cobaltico. Non si discioglie in alcun acido, salvo l'acido idroclorico, il quale lo trasforma in cloruro cobaltico, con isvi-

luppo di cloro. Ottiensi pure del surossido di cobalto, riscaldando il nitrato cobaltico fino a che l'acido nitrico sia decomposto; durante la calcinazione il surossido formasi a poco a poco. Se si mette il surossido di cobalto in digestione coll'ammoniaca, disciogliesi; una parte dell'ammoniaca si decompone e svolgesi gas nitrogeno. Dietro l'analisi di Rothoff, è formato di 28,90 parti di ossigeno e di 71,10 di cobalto; quindi contiene 40,68 parti di ossigeno in 100 di metallo, od una volta e mezzo più di ossigeno che l'ossido cobaltico.

3. *Acido cobaltico.* Se versasi in un vase chiuso dell'ammoniaca sopra un sale cobaltico, una parte dell'ossido disciogliesi ed un'altra resta sotto forma di polvere azzurra. La dissoluzione contiene un sale doppio cobaltico e ammonico. Ma se si opera a contatto dell'aria, l'ossido si discioglie a poco a poco, passando a un più alto grado di ossidazione, e il liquore acquista un colore più intenso. Se adoprasi, per tale sperienza, il nitrato cobaltico, ottiensi un sale ammonico cristallizzato, che pare essere una combinazione di nitrato e di cobalto ammonici. Fino al presente nulla sappiamo di più intorno l'acido cobaltico, e le poche cognizioni che abbiamo sotto questo rapporto sono dovute alle osservazioni di L. Gmelin. Brugnatelli enunciò già, nel 1797, di averlo scoperto, sebbene a torto; ma Fiedler indicò, nel 1801, in una maniera assai positiva, che la combinazione sopraindicata coll'acido nitrico e coll'ammoniaca, conteneva acido cobaltico. Pfaff avea pure tentato di provare che l'ossido cobaltico passa, nel liquore ammoniacale, ad un maggior grado di ossidazione. L. Gmelin presume che l'acido cobaltico contenga, per la medesima quantità di cobalto, due volte altrettanto ossigeno, che l'ossido cobaltico.

Solfuro cobaltico. La combinazione del solfo e del cobalto è accompagnata da uno sviluppo di luce, e il solfuro che ne risulta, entra in fusione al calore che si sviluppa. É d'un giallo grigio dotato dello splendore metallico e cristallino. Ottiensi la stessa combinazione quando riscaldasi al rovente un miscuglio di ossido cobaltico e di solfo; o di ossido cobaltico, di solfo e di potassa. Nell'ultimo caso, il solfuro ras-

somiglia alla piombaggine. Per preparare il solfuro cobaltico per via umida, si fa giungere una corrente di gas solfido idrico nella dissoluzione di un sale cobaltico neutro. Quando il liquore divenne acido fino ad un certo punto, la precipitazione si arresta. Per conseguenza, quando si aggiunge dell' acido a una dissoluzione di cobalto, questo metallo non viene precipitato, e lo si può separare con tal mezzo dai metalli le cui dissoluzioni acide vengono precipitate dal gas solfido idrico. Se si opera sopra l' acetato cobaltico in dissoluzione allungata, la più parte del metallo viene precipitata. Si ottiene lo stesso solfuro mescendo i sali cobaltici con un solfoidrato; formasi un precipitato nero, che nulla è solubile in un eccesso del precipitante. Quando si fa digerire il solfuro cobaltico coll'idrato potassico, fornisce una dissoluzione bruna. É composta di 64,72 parti di cobalto e 35,28 di solfo, o di 100 del primo e 54,51 del secondo.

Arfwedson trovò che quando si fa passare il gas idrogeno sopra il solfato cobaltico riscaldato al rovente, questo sale si decompone; formasi dell' acqua e del gas acido solforoso, e resta una combinazione di ossido e di solfuro cobaltici, sulla quale il gas idrogeno non esercita più alcun' azione. In quest' ossisolfuro, il cobalto è diviso ugualmente fra il solfo e l' ossigeno. Gli acidi ne disciolgono l' ossido cobaltico, e lasciano il solfuro, che non viene attaccato che dall' acido idroclorico concentrato, e soltanto con lentezza.

Sesquisolfuro di cobalto. Facendo passare una corrente di gas solfido idrico sull' ossisolfuro cobaltico in questione, Arfwedson ottenne un più alto grado di solforazione del cobalto che non conteneva interamente una volta e mezza altrettanto solfo, che il solfuro cobaltico, e del quale non furono studiate le proprietà. Riscaldando il surossido di cobalto nel gas solfido idrico, avendo cura di non innalzare il calore fino al rovente, ottiensi pure un sesquisolfuro. Esso è di un grigio intenso. Lo s' incontra nel regno minerale.

Bisolfuro di cobalto. Secondo Setterberg, lo si ottiene quando si mesce il carbonato cobaltico con una volta e mezza il suo peso di

solfo, e si riscalda lentamente il miscuglio in una storta di vetro; svolgesi del gas acido carbonico, del gas acido solforoso e dell' acqua. Si continua a riscaldare finchè non distilli più solfo, colla precauzione di non isping ere il calore fino al rovente, poichè la combinazione rimarrebbe distrut ta. Il bisolfuro di cobalto presentasi sotto forma di una polvere nera, priva di ogni splendore. Nessun acido lo intacca, se eccettuasi l' acido nitrico e l'acqua regia; non viene disciolto dagli alcali caustici. Se l'acido idroclorico o la dissoluzione di potassa caustica gli tolgono qualche cosa, ciò è perch' esso contiene in miscuglio una certa quantità di solfuro cobaltico. Quando si tratta il sesquisolfuro di cobalto coll'acido idroclorico, una parte del solfuro disciogliesi con isviluppo di gas solfido idrico, e rimane del bisolfuro di cobalto. Se lavisi bene quest' ultimo alcuni istanti dopo che fu preparato, e lo si faccia seccare, diviene acido durante la diseccazione, come il solfuro platinico, e convertesi parzialmente in acido solforico ed in solfato cobaltico. Dietro l' analisi di Setterberg, è formato di 47,847 parti di cobalto e 52,153 di solfo, o 100 parti di metallo vi sono combinate con 109 o due volte altrettanto solfo che nel solfuro cobaltico.

Fosfuro di cobalto. Lo si ottiene col metodo o rdinario; è fusibilissimo, d' un bianco azzurrastro e frangibile; si offusca all'aria e contiene, dicesi, 0,06 di fosforo.

Leghe di cobalto. Il selenio si unisce al cobalto con isviluppo di luce; risulta una massa fusa, d' un grigio intenso, dotato di splendore metallico e d' una spezzatura lamellosa.

L'arsenico e il cobalto si allegano facilmente. Questo composto incontrasi nel regno minerale, e fa parte del minerale ordinario di cobalto. Distillato in vasi chiusi, è decomposto; una parte dell' arsenico si sublima, e rimane del cobalto men carico di arsenico. L' arseniuro di cobalto si fonde a una temperatura elevata, in una massa bianca, spezzabile, per nulla magnetica. Il minerale di cobalto, conosciuto sotto il nome di *cobalto grigio*, è una combinazio ne di cobalto, di solfo e di arsenico in tal proporzione, che se quest' ultimi si acidificassero, o-

gnuno di essi formerebbe da sè solo un sal neutro, con tutto il cobalto convertito in ossido.

Il cobalto forma coll'*antimonio* una lega spezzabile.

Non si unisce immediatamente al *mercurio*, e non si conosce alcun amalgama di cobalto.

Non si perviene facilmente ad unirlo collo *zinco*; alcuni chimici pretendono pure che sia impossibile allegar questi due metalli.

Collo *stagno* fornisce una lega bianca azzurrastra, un po' duttile.

Non lo si potè combinar col *bismuto*.

Si allega difficilmente al *piombo*; e dopo aver fuso il miscuglio dei due metalli, trovasi che questi ultimi formano due strati distinti, contenenti ciascuno piccola quantità dell'altro metallo. Gmelin dice ch'egli è pervenuto ad allegarli in tutte le proporzioni, mettendo dischi di piombo in un crogiuolo, spolverizzandoli di cobalto, poi di carbone. Le leghe conservano in generale i caratteri del metallo che predomina, ma sono tutte poco malleabili e più dure del piombo.

Il cobalto non è impiegato che per colorire il vetro e gli smalti, e per preparare il colore azzurro che risulta dalla sua combinazione con l' allumina. In commercio trovasi il cobalto sì allo stato di minerale greggio, inviluppato in carta, portante il sigillo della miniera, per prevenire le falsificazioni, sì allo stato di *calce metallica* (sottoarseniato cobaltico), sì allo stato di minerale arrostito, che, mescolato col doppio del suo peso di quarzo in polvere e imbevuto di acqua, si ripone in botti nelle quali molto indurisce, e acquista il nome di *safra*; sì infine allo stato di vetro azzurro, più o meno carico, e ridotto in polvere d' una finezza variabile, che chiamasi *smalto*. Più la polvere è fina, più dee contenere di cobalto, per conservare il suo color azzurro. Lo si assortisce per numeri, e si dà d' ordinario il nome di *Eschel* alla polvere la più fina. Si usa lo smalto per colorir l' amido in azzurro e per privare la carta della sua tinta gialla; ma la carta così preparata logora rapidamente le penne. L' odore arsenicale che svolgesi spesso dalla carta che si abbrucia, proviene dallo smalto.

18. *Del ferro.*

Il ferro è il metallo più considerabile; fu conosciuto da tutta l'antichità, e progredì passo a passo coll'incivilire dei popoli, di cui è quasi una condizione indispensabile per le numerose sue applicazioni. É diffuso in tutta la natura. Trovasi nel regno animale e vegetale, ed esistono pochissimi minerali che non ne contengano più o meno.

Incontrasi di rado il ferro allo stato metallico, e quasi tutto il ferro nativo che trovasi in natura è contenuto in pietre meteoriche cadute dal cielo. Però si pretende sia stato scoperto agli Stati-Uniti, non lungi di Canaan, nello schisto cloritoso, un filone largo due pollici e riempito di ferro nativo. A quanto pare, questo ferro è attraversato da fogli di grafite, e chiuso a' due lati di grafite. Il suo peso specifico varia da 5,95 a 6,71. Quando lo si discioglie, lascia 0,06 a 0,07 di grafite; contiene qua e là pezzetti di quarzo, ma pare esser privo di ogni altro metallo. Inoltre trovasi nell' Ural una specie di ferro nativo che accompagna il platino, come ho già detto all' articolo di questo ultimo metallo. Più d'ordinario trovasi il ferro allo stato di ossido o di solfuro. I minerali che contengono ferro in quantità abbastanza grande ed in uno stato tale che si possa con vantaggio estrarnelo o purificarlo, sono detti minerali di ferro: ve n'ha differenti specie e la quantità del ferro ch'essi forniscono varia secondo che sono essi medesimi, più o meno degli altri metalli, scevri di solfo o di fosforo. I migliori minerali di ferro s' incontrano nei terreni primitivi, ove d'ordinario essi formano degli strati fortissimi. Le miniere di questa specie sono quelle che si estraggono generalmente in Isvezia; ciò sono:

1.º *Il ferro magnetico*, che talvolta fa l'ufficio egli medesimo di calamita; talvolta viene soltanto attratto da essa. Questi minerali son di un grigio nerastro, più o meno brillanti, e forniscono colla triturazione una polvere nera che segue la calamita. Essi non sono già formati, come lo si credette generalmente, d'ossido ferroso, ma risultano

da una combinazione d'ossido ferroso e d'ossido ferrico, nella quale quest'ultimo è predominante. L'acido idroclorico gli discioglie, acquistando un colore giallo-rossastro intenso che trae un poco al verde.

2.° *Il ferro oligisto,* talvolta in pezzetti cristallizzati, brillanti, duri e d'un grigio talvolta d'acciajo, in iscaglie, che vengono ridotte colla triturazione in una polvere rossa. Lo si distingue pure sotto il nome di *ematite.* D'ordinario esso è ossido ferrico puro; tuttavia è raro trovarlo talmente privo d'ossido ferroso, che non eserciti alcuna azione sull'ago calamitato.

I minerali di ferro, che incontransi negli altri paesi, sono:

1.° Il ferro spatico che si presenta in filoni e che spesso è bianco o brunastro. Consiste in carbonato ferroso, e si estrae in alcune contrade, sebbene sia accompagnato di minerali che nocciono d'ordinario alla buona qualità del ferro. Credesi che fornisca un ferro molto atto alla fabbricazione dell'acciaio.

2.° I terreni più moderni, specialmente quelli di formazione secondaria e terziaria, contengono masse considerabili di minerali di ferro, ne'quali un'argilla penetrata di carbonato ferroso, d'idrato ferrico e di silicato ferroso, accompagna gli strati di carbon fossile, e fornisce i materiali necessari alla fabbricazione d'una immensa quantità di ferro, specialmente in Inghilterra.

3.° Si trovano nei terreni d'alluvione de'minerali di ferro limoso, che principalmente consistono in idrato ferrico, assai spesso mescolato con fosfato ferrico, e che si estrae pure in alcuni luoghi della Svezia.

Il ferro che si estrasse dai minerali provenienti da' terreni moderni fu sempre di qualità inferiore. Ora, siccome i minerali di ferro delle formazioni primitive appartengono alla Svezia, alla Norvegia e alla Russia, mentre quelli delle formazioni più moderne sono i più sparsi negli altri paesi d'Europa, i ferri fabbricati nel Norte sono molto preferiti a tutti gli altri.

4.° I terreni vulcanici producono pure un minerale di ferro che fornisce una gran quantità di buon ferro. Forma esso una sabbia nera ch'è un titanato ferroso; ma non vi ha che un piccolo numero di luoghi che ne contengano una sì gran quantità che possa servire alla fabbricazione del ferro.

Ecco come procedesi per estrarre il ferro da' suoi minerali. Si comincia ad arrostirli, poi se ne mescono varii insieme, secondo che si trovò coll'esperienza che un simile miscuglio è più fusibile e fornisce un miglior ferro; questo scompartimento dei minerali è spesso di un' alta importanza, sì rapporto alla quantità di ferro che si può estrarre, in tempo determinato, dalle materie che si lavorano, sì rapporto alla sua qualità. Per assortire i minerali di ferro in una maniera conveniente, bisognerebbe conoscere presso che esattamente la loro composizione ed i corpi che costituiscono le loro ganghe. Ma fino al presente questo argomento ha poco eccitato l'attenzione de' dotti; però l'estrazione del ferro avrebbe certo guadagnato d'assai, se si fossero sottomessi i minerali ferriferi a ricerche analitiche tanto esatte come quelle che fecesi, spesso per semplice curiosità, della più parte degli altri minerali. Siccome gl' interessi economici dirigono di rado il vero dotto, perch' egli non vi partecipa quasi mai, si può attender poco da lui sotto questo rapporto; ma noi abbiamo luogo a sperare che esperti capi di fucina troveranno utile di consecrare una parte del loro tempo a così fatte ricerche.

Aggiungesi della pietra calcare nell'assortimento de'minerali sì coll'oggetto di avere un fondente, vale a dire vetrificare i minerali stranieri che sono contenuti nel minerale, e che impedirebbono la riunione del ferro ripristinato, come per separare diverse materie le quali potrebbero nuocere alla qualità del ferro. Si dispone il miscuglio per istrati, con carbone, in un alto forno. Sotto questo nome distinguesi un gran forno di fusione, la cui forma interna rappresenta quella di due crogiuoli, di uguale grandezza, rovesciati l'un sull' altro, e il cui superiore è senza

fondo. Alla parte inferiore del forno trovasi uno spazio destinato a ricevere il metallo fuso e guernito di una apertura laterale, che permette al ferro fuso di colare; durante l' operazione, questa apertura è otturata con sabbia. Un poco sopra questo spazio, si pratica un' altra apertura per cui passano i tubi de' mantici. L' alto forno viene riscaldato lentamente, affine di evitare che una elevazione troppo rapida della temperatura non lo faccia spezzare; quando giunse al calor conveniente, vi si introduce il miscuglio de' minerali alternativamente con istrati di carbone, dopo che si fanno agire i mantici senza interruzione. La massa si schiaccia a misura che il carbone brucia; riempiesi allora il vuoto con nuovi strati di minerale e carbone, che si introducono per l' alto del forno. D' ordinario si continua così nei cantoni della Svezia, che possedono dei minerali di ferro, da natale fino in estate, e per tutto questo tempo, ogni alto forno è in una attività costante giorno e notte. Per mantenere in guisa vantaggiosa il progresso dell' operazione, occorre maggiore esperienza che cognizioni teoretiche; poichè, con queste non si potè ancora determinar nulla *a priori*. Dietro le sperienze che Sefströn eseguì ultimamente, la ripristinazione del ferro si opera dal gas ossido carbonico, presso la uscita di questo gas per l'apertura superiore dell' alto forno. Più basso, ove il calore è più forte, il ferro entra in fusione combinandosi con carbonio; quest' ultimo ripristina nel tempo stesso una più o meno grande quantità degli altri corpi ripristinabili che conteneva il minerale, come il solfo, il fosforo, il silicio, il magnesio, il manganese, ecc. Il carbone rende il ferro più fusibile che non lo è allo stato di purezza, ma gli fa perdere la sua duttilità. La calce e i minerali terrosi, che costituiscono la ganga della miniera, si fondono in un vetro opaco detto *scoria* (*laitier*). Questo vetro cola col ferro fuso fino al pavimento del forno, ove essi si separano in due strati, de' quali il superiore è composto di scoria che guarentisce l' altro (il ferro fuso) dall' influenza dell' aria. La scoria produce spesso delle combinazioni cristallizzate, che rassomigliano talmente a quelle che trovansi nel regno minerale, da non poter fare a meno di congHietturare

che la formazione di queste ultime fu pure il risultamento della fusione delle sostanze minerali.

Le combinazioni che si trovano il più abitualmente cristallizzate nelle scorie degli alti forni, sono, dietro Mitscherlich, de' bisilicati (1) calcico e magnesico, talvolta con tracce di bisilicato ferroso; essi hanno assolutamente la stessa forma cristallina che il pirosseno.

Più la ripristinazione del ferro è completa, meno la scoria ritiene di ferro; ed è presumibile che col tempo, e quando si abbia meglio studiata la natura della scoria, i lavoratori delle fucine saranno più in caso, che non lo sono oggidì, di regolare gli assortimenti de' minerali, e assicurarsi così un risultato il più favorevole che si possa ottenere. La scoria si rammucchia in quantità ben maggiore che il ferro ripristinato, ragione per cui conviene farla colare di tratto in tratto per un'apertura. Quando il ferro fuso riempie lo spazio che gli è destinato sul pavimento del forno, se ne apre il focolare, ritraendone la sabbia: il metallo cola in istampi di sabbia, ove si solidifica e forma delle *ferracce*. Chiamasi allora *ghisa* (fonte) o *ferro crudo*.

La ghisa è un miscuglio di sostanze ripristinate, di cui la massa principale consiste in ferro combinato col carbonio; le proporzioni di carbonio variano molto ed esercitano una grande influenza sull'aspetto e sulle proprietà della ghisa. Per rendere questo ferro malleabile, è necessario di bruciare il carbonio, nonchè tutti i corpi metallici contenutivi. Questa operazione si eseguisce in fornelli particolari, nei quali si fonde la ghisa sotto uno strato di carbone e di scorie (ottenute nelle operazioni precedenti), mentre l'aria dei mantici agisce sulla sua superficie. Queste scorie si formano per la combustione del ferro; l'acido silicico, contenuto nelle ceneri dei carboni bruciati, produce coll'ossido ferroso un silicato fusibile, nel quale l'ossido ferroso contiene talvolta altrettanto ossigeno che l'acido silicico, tal altra di più. Il ferro si

(*a*) Intendo per bisilicato un silicato in cui l'ossigeno dell'acido silicico è doppio di quello della base.

ossida nel tempo stesso che il carbone, e si ha l' avvertenza di mescere il liquido affinchè le scorie si uniscano col ferro fuso. Giunta la massa ad una certa temperatura, il carbonio nella ghisa trasformasi in gas ossido carbonico, a spese dell'ossigeno contenuto nelle scorie mescolate alla ghisa, e la massa fusa entra in una specie di ebollizione; le bolle che se ne svolgono, bruciano alla superficie del ferro, per guisa che questo è ricoperto di fiamme scintillanti. La massa di ferro divien a poco a poco meno fluida, e simile ad una sorta di poltiglia; termina col solidificarsi quando la maggior parte del carbone è stata bruciata, e più non rimane che ferro. Questa operazione si conosce sotto il nome di *affinamento*, e la massa di ferro raffreddata porta il nome di ferro affinato. Questo metodo di preparare il ferro duttile chiamasi in Isvezia *affinamento allemanno*.

Un altro metodo di bruciare il carbonio della ghisa costituisce l' affinamento *Wallon*, adoperato nelle fucine d' una parte della provincia Upland, ove si lavorano le miniere di ferro di Dannemora. Con questo metodo si fonde una minor quantità di ferro per volta, il carbonio della ghisa brucia a spese dell'aria, si consuma più combustibile, e inoltre si brucia più ferro: ma si ha il vantaggio che il metallo è meno soggetto a contenere scorie e corpi stranieri, e diviene più omogeneo.

Il ferro affinato si ritrae dal fornello, e si batte sotto grossi martelli mossi dall'acqua o da macchine a vapore. Ogni colpo di martello spreme una grande quantità di scorie mescolate colla massa, a spese delle quali il carbonio contenuto nella ghisa si è bruciato. Dacchè le parti metalliche aderiscono bastantemente fra loro, e le scorie ne furono interamente espulse, si lavora il ferro in barre di differenti dimensioni. Questo si mette in commercio sotto il nome di *ferro in barre*.

Tali sono i metodi più usitati in Isvezia per fabbricare il ferro in barre. In Inghilterra si provò con buon esito un altro metodo di affinare il ferro ; esso consiste nel fondere nuovamente il ferro crudo per isceverarlo d' una parte del carbonio; dopo si fonde ancora in una specie di fornello di riverbero, finchè il carbonio e le altre sostanze estranee ven-

gano ossidate ed il ferro si trovi affinato. Questo metodo è indispensabile in Inghilterra per ottenere il ferro in barre di passabile qualità, poichè, per mancanza di carbone di legno, bisogna adoperare il carbone di terra, di cui le materie estranee, il solfo principalmente, renderebbero il ferro inetto ad ogni uso, se durante l'affinamento il solfo si trovasse a contatto con esso. Si passa prima il ferro sotto un grosso martello per isceverarlo dalle scorie, e poi fra cilindri scanalati che lo comprimono e lo riducono in barre. Si piegano queste barre in due, si riuniscono le due metà saldandole, e si passa nuovamente la massa fra i cilindri per ridurla di nuovo in barre. Con questa operazione, che più volte si ripete, si perviene ad ottenere un ferro omogeneo, che è mollissimo, quantunque non sia interamente privo di materie straniere. Questo metodo di preparare il ferro in barre è chiamato in Inghilterra *Cort 's Pudling Process*, dal nome dell' inventore: esso venne esperimentato in Isvezia; ma sembra cagionare una maggior perdita di ghisa per l' ossidazione, e produrre meno ferro duttile che coi nostri metodi ordinari.

É facile scorgere che il ferro, preparato coll' uno o coll' altro di questi metodi, non trovasi che in uno stato prossimo alla perfetta purezza. Il ferro in barre meglio preparato contiene tuttavia circa un mezzo per 100 di carbonio ed un mezzo millesimo di silicio circa. Ma l'esistenza del carbonio non devesi riguardare come nociva: senza divenire spezzabile, il ferro acquista una certa solidità, che sparisce quando si brucia il carbonio; non resta allora che un metallo soverchiamente flessibile, e troppo soggetto a logorarsi, per adoperarlo tanto utilmente quanto il ferro che contiene un poco di carbonio. Il ferro in barre proveniente dai minerali manganesiferi, contiene inoltre una certa quantità di manganese che non nuoce per nulla alla sua qualità. I minerali che contengono del solfo, del fosforo, dell' arsenico o del rame, forniscono un ferro che ha dei difetti di cui non si può completamente privarlo, per quante cure si abbiano nella sua fabbricazione; in fatti, questi corpi non possono venir tolti interamente per la azione del fuoco, e l' affinità della gran massa di ferro li preserva dal-

l'influenza dell' aria. Se il ferro contiene del solfo, dell' arsenico o del rame, si rompe in ischegge, allorchè, dopo averlo riscaldato fino al rovente, si sottomette all'azione del martello; dicesi allora ch' esso è *spezzabile a caldo* : quando contiene del fosforo, si può bensì trattarlo al calore rovente, ma si rompe allorchè si piega dopo il raffreddamento: in tal caso esso è *spezzabile a freddo.* Si riconobbe che l' aggiunta di una certa quantità di calce e di ossido ferrico, quando si affina, diminuisce considerabilmente questi difetti, provenienti ordinariamente dall' esistenza del solfo o del fosforo. In questi ultimi tempi si tentò di rimediarci mescendo, nell' *alto forno*, i minerali di cattiva qualità, che sono sovente i più abbondanti, con altri di diverse sorta, e si pervenne così ad ottenere un ferro, fino ad un certo punto, senza difetti.

Per preparare, col ferro in barre, un ferro perfettamente puro, si mesce la limaglia di ferro con un quarto del suo peso di ossido ferroso nero; s'introduce il miscuglio in un crogiuolo di Hesse, si ricopre con vetro verde polverizzato, o anche meglio con un vetro preparato espressamente di sostanze scevre di metallo; poi si luta il crogiuolo, e si espone per una ora in una fucina all'azione di un fuoco di *coak,* alimentato da un mantice. Credevasi per lungo tempo che fosse impossibile fondere il ferro perfettamente puro; ma indipendentemente dagli assaggi eseguiti da M. Kenze e da Tiemann, ho veduto dei regoli ben fusi, del peso di un quarto fino a mezza libbra, che Broling aveva fuso nel suo laboratorio.

Allo stato di purezza, il ferro è di un bianco che si accosta a quello dell' argento ; possede un' estrema tenacità, ed è più molle che il ferro ordinario in barre, per cui sarebbe meno atto a differenti usi. La sua spezzatura è scagliosa, concoide, e nel tempo stesso come cristallina. Il peso specifico del ferro in barre, fuso da Broling, era di 7,8439. La densità dello stesso ferro, ridotto in una lamina sottilissima, non era che di 7,6 e di 7,75 dopo essere stato tirato in un filo quadrangolare di un sedicesimo di pollice di diametro. Sembrerebbe che queste anomalie provenissero da una repulsione fra la superficie del ferro dell' acqua, poichè il peso specifico andava diminuendo a proporzione.

che la superficie del metallo accresceva. La sua superficie per altro era stata mondata, colla potassa caustica, da tutte le sostanze straniere che potevano porsi all' adesione tra il metallo e l' acqua.

Il buon ferro in barre ordinarie è di un grigio chiaro; la sua spezzatura è fibrosa ed ispida di punti; il suo peso specifico è di 7, 7, termine medio. Esso ha molta tenacità; ma questa varia considerabilmente, secondo il grado di purezza delle differenti specie di ferro. Un filo di un terzo di linea di diametro esige, secondo Sickingen, un peso di 60 libbre per rompersi. Il ferro si ammollisce prima di fondersi, ed in questo stato può essere *saldato*. Le due estremità delle barre di ferro che vogliousi saldare vengono riscaldate al rovente, e si spolverano con sabbia fina: questa sabbia discioglie l' ossido ferroso che trovasi alla superficie del ferro, e forma con esso un vetro che ricopre il metallo, il quale ne viene espulso allorchè, dopo avere ravvicinate le due estremità, si batte a colpi di martello; le superficie metalliche vengono allora a contatto e si agglomerano.

Il ferro possede, più di qualunque altro corpo, la proprietà di essere attratto dalla calamita; gli altri metalli, eccettuatone alcuni, il nichelio, il cobalto principalmente, sono sì poco sensibili all' azione della calamita, che si può riguardarla come nulla, a confronto di quella del ferro. Varie combinazioni del ferro coll' ossigeno, col carbonio, col solfo o col fosforo hanno la proprietà di decomporre il magnetismo e conservare la facoltà di agire come altrettante calamite. Ma bisogna che in queste combinazioni non si trovi il metallo combinato colla maggior proporzione possibile di questi corpi, poichè allora esso perde perfino la proprietà di essere attratto da altre calamite. Quando trattai del magnetismo, ho detto che le calamite naturali sono miniere di ferro contenenti dell' ossido ferroso.

È facile ripristinare gli ossidi di ferro, sì al cannello, sì introducendoli in un tubo di vetro, nel quale si fa passare una corrente di gas idrogeno, nè occorre a tal oggetto una temperatura elevatissima. Con questo ultimo mezzo ottiensi sempre il ferro più puro, ma sempre

sotto forma di polvere. Si potrebbe riguardare come contradditorio, che l'ossido ferroso si formi quando si fa roventare il ferro in una corrente di vapor d'acqua, mentre il gas idrogeno ripristina quest' ossido alla stessa temperatura; ma, per una legge scoperta da Berthollet, l'efficacia d'un'affinità dipende dal grado di energia dell'affinità stessa e dalla quantità del corpo che la fa agire; quindi una corrente di vapori d'acqua ossida il ferro e una corrente di gas idrogeno lo ripristina, perchè i prodotti dell' ossidazione o della ripristinazione sono continuamente tolti e non contrariano l'affinità della massa che si forma. Le cose procederebbero altrimenti, se si operasse in vasi chiusi, nei quali il gas non verrebbe sostituito da un nuovo gas. Allora l'ossidazione o la ripristinazione sarebbe sempre parziale, e si arresterebbe quando il gas idrogeno ed il vapore di acqua da una parte ed il ferro metallico od ossidato dall' altra, si trovassero in un tale rapporto che potessero farsi equilibrio.

La ripristinazione del ferro col gas idrogeno avviene completamente anche ad una temperatura inferiore al rovente, e che non oltrepassa il punto di ebollizione del mercurio. Ma se ritraesi il metallo dopo essersi raffreddato nel gas idrogeno, e si esponga all'aria, s'infiamma e si abbrucia. Ho già detto che il nichelio ed il cobalto hanno la stessa proprietà. Questo fenomeno considerabile venne scoperto e studiato da G.Magnus, il quale dimostrò che dipende perchè, quando l'idrogeno s'impadronisce dell'ossigeno ad una temperatura sì poco elevata, esso lascia il metallo con tutti gl'interstizii che l'ossigeno riempiva dapprima; egli trovasi allora nello stato medesimo che il carbone, proveniente dalla calcinazione delle materie vegetali, nel quale esistano i vuoti che prima occupavano le sostanze che si sono volatilizzate nella formazione del carbone. Del pari che questo carbone, il ferro così ottenuto ha la proprietà di assorbire de' gas e condensarli nei suoi interstizii; e in tale stato di estrema divisione in cui trovasi il metallo, la piccola elevazione di temperatura, che risulta da questa condensazione, basta a farlo ascendere. L' esistenza dell' idrogeno contribuisce ad accelerare il fenomeno, perchè il me-

tallo lo dispone a combinarsi coll'ossigeno; ma essa non è la cagione principale, poichè il metallo essendo stato introdotto nell' acqua dopo la ripristinazione, ed evaporato il liquore a dolce calore, Magnus lo vide infiammarsi quando si cominciò a diseccare. Egli trovò al contrario che quando, dopo la ripristinazione, si scaccia il gas idrogeno con una corrente di gas acido carbonico prima di ritrarre il ferro, questo non si accende più, perchè il gas acido carbonico viene assorbito in maggior proporzione dell' aria; e che esponendo poi il metallo all'aria, bisogna che questa scacci il gas acido carbonico, il che si opera lentamente e con abbassamento di temperatura. Per altro Magnus trovò che, quando si espone l'ossalato di ferro al più dolce calore che possa adoperarsi per operarne la decomposizione, si forma del gas acido carbonico e del ferro, e che questo, quantunque si lasci raffreddare nel gas che si è prodotto, s'infiamma subito che si espone all' aria. Ma questo ferro è necessariamente più porroso, più diviso, ed in conseguenza anche più infiammabile di quello ottenuto colla ripristinazione dell'ossido.

Quando la ripristinazione del metallo si opera al calore rovente, il metallo ripristinato si schiaccia, e non presenta più la struttura meccanica che è necessaria a produrre questo fenomeno; ma se si mesce l'ossido uniformemente con piccola quantità di un corpo che non possa rammollirsi durante la ripristinazione, e che impedisca in conseguenza che il metallo si schiacci, si può elevare la temperatura fino al rovente senza che il ferro ripristinato perda la proprietà d' infiammarsi spontaneamente. Se si aggiunga, per esempio, una piccola quantità di allume alla dissoluzione dell' ossido, e si precipiti l' allumina simultaneamente coll'ossido, il metallo ripristinato, al calore rovente, piglia fuoco spontaneamente; alcuni centesimi di allumina bastano all'oggetto. Magnus scoprì questo fenomeno, ripristinando col gas idrogeno un ossido di cobalto mescolato con allumina; la massa ripristinata prese fuoco allorchè fu esposta al contatto dell' aria. Poco importa qual corpo straniero si adoperi, purchè esso impedisca le molecole ripristinate di toccarsi. La glicina ha la stessa efficacia dell'allumina, ed abbiamo veduto,

trattando dei corpi piroforici provenienti dalla ripristinazione degli uranati terrosi e metallici, col gas idrogeno, che differenti corpi producono un medesimo effetto. L' urano, il nichelio, il cobalto ed il ferro sono i soli metalli che offrono questo fenomeno; non già perchè sia questa una proprietà che loro esclusivamente appartenga, ma perchè essi soli riuniscono le condizioni necessarie a produrlo; cioè: 1. La possibilità di essere ripristinati ad una temperatura che non sia elevata al segno di determinare le loro molecole a ravvicinarsi le une alle altre, cioè a dire ad agglomerarsi; 2. un' affinità per l' ossigeno tanto forte, che cause poco energiche bastino a farla agire. Ho già detto che il rame, il quale soddisfa bene alla prima di queste condizioni, ma che non offre la seconda, non s'infiamma punto, benchè tutte le altre circostanze sieno eguali, ma si trasforma a poco a poco in ossido rameoso.

Il ferro si ossida facilmente all'aria umida e si irrugginisce; ma si può guarentirnelo, strofinandolo con un pezzo di panno impregnato di olio di lino o d' olio di canape, finchè la superficie del metallo sembri secca. Quando si fa roventare, la sua superficie si converte in ossido ferroso, ed al rosso bianco brucia lanciando delle scintille. Questo fenomeno è molto più vivace nel gas ossigeno, ed il calorico che si sviluppa durante la combustione del metallo, fa che l' ossido si fonda a proporzione che formasi. Facendo la storia dell' ossigeno, ho già parlato di questo bel fenomeno. Nell' aria possono infiammarsi dei fili di ferro sottili, per esempio una corda di clavicembalo, n.° 10, tenendola nella fiamma d' una candela, finchè sia roventata al rosso bianco, e traendola prontamente; essa allora s' infiamma e brucia per alcuni istanti, come farebbe un filo di ferro più grosso nel gas ossigeno.

Il ferro si discioglie facilmente negli acidi, con isviluppo di gas idrogeno, il quale proviene dalla decomposizione dell'acqua. Per altro il gas idrogeno così ottenuto non è puro; esso è carico del carbonio contenuto nel ferro, il quale vi comunica un odore particolare, differente da quello che diffonde il gas preparato collo zinco o collo stagno. Al contrario, l' idrogeno proveniente dal ferro perfettamente puro non si

potrebbe distinguerlo, almeno all'odore, da quello che si svolge quando lo zinco, lo stagno o i radicali degli alcali si disciolgono negli acidi. Le dissoluzioni del ferro sono azzurrastre, verdi, gialle o rosse.

Ossidi di ferro. Si è molto disputato sul numero dei gradi di ossidazione del ferro, e sulle proporzioni quantitative di ossigeno e di metallo che i suoi ossidi contengono. Si è creduto che esistessero tre ossidi di ferro: uno bianco, uno nero ed uno rosso; ma fu dimostrato con esperienze che non ne conosciamo che due soli, il nero ed il rosso; i quali sono ambedue basi salificabili.

1.° *Ossido ferroso.* È uno dei corpi più difficile ad ottenersi in istato di perfetta purezza. Non si può prepararlo precipitando i sali ferrosi, perchè si ossida tanto rapidamente a spese dell' aria, che, durante il lavacro e la diseccazione, esso passa in gran parte allo stato di ossido ferrico. Dietro gli esperimenti di Buchholz, il miglior metodo di ottenerlo è quello di ossidare il ferro, al calore rovente, mediante dei vapori acquei. Esso è nero e sovente dotato di splendore metallico; è frangibile, si fonde ad un' altissima temperatura, e si trasforma in una massa spezzabile, nera, brillante, che non è minimamente vetrosa. Del pari che l' allumina, la zirconia ed alcuni altri ossidi calcinati, si discioglie difficilissimamente negli acidi, dopo essere stato esposto all'azione del calore rovente; ma i sali ch' esso forma sono assolutamente gli stessi che quelli ottenuti quando il ferro si discioglie negli acidi con isviluppo di gas idrogeno. È attratto dalla calamita, e può divenire esso stesso magnetico. In natura, non trovasi giammai allo stato di purezza, ma sempre combinato con un altro corpo. Nella calamita naturale, esso è combinato coll' ossido ferrico, e nella sabbia ferruginosa magnetica coll' acido titanico. L'ossido ferroso si combina coll'acqua e produce un *idrato,* che ottiensi sotto forma di un precipitato bianco, quando si precipita un sale ferroso colla potassa caustica. Il contatto colla menoma quantità d' aria basta perchè passi questo precipitato prima al grigio, poi al verde, poi all' azzurro nerastro e finalmente al

giallo. Se si fa bollire fuori dell' aria, in un vase ermeticamente chiuso, esso abbandona la sua acqua, e diviene nero, come accade di alcuni altri idrati, per esempio degl'idrati stagnoso e rameico.

L' ossido ferroso è composto di 77, 23 parti di metallo e di 22, 77 di ossigeno, cioè di 100 parti del primo e di 29, 48 del secondo.

2.° *Ossido ferrico.* Esso è molto sparso in natura, come ho detto parlando dei minerali di ferro. Lo si trova sovente allo stato cristallizzato; allora ha un colore grigio ed una lucentezza metallica, ma diviene rosso ridotto in polvere. Per preparare l'ossido ferrico, si calcina la ruggine di ferro, oppure si fa roventare il solfato od il nitrato di ferro in un crogiuolo finchè tutto l' acido siasi volatilizzato.

Questo ossido si presenta ordinariamente sotto forma d'una polvere rossa, per nulla attraibile dalla calamita; il suo colore varia come varia il suo stato di aggregazione. Colla calcinazione del sottosolfato ferrico, lo si ottiene d' un bellissimo color rosso; la sua tinta è più carica quando fu preparato col solfato ferrico, ed è di un bruno nerastro preparato col nitrato ferrico. Ho veduto dell' ossido ferrico ottenuto con metodi in grande, che era quasi nero, e non conteneva tuttavia alcuna traccia di ossido ferroso. Malgrado tutti questi giochi di colore, la composizione dell' ossido ferrico, preparato coll' uno o coll' altro di questi metodi, è la stessa; e noi abbiamo già veduto dei simili esempi trattando dell'ossido piombico, del cinabro, ecc. Esposto ad un' altissima temperatura, l' ossido ferrico si riduce, con isviluppo di ossigeno, allo stato di ossido ferroso. Egli è per questa ragione che il ferro, bruciando nel gas ossigeno, non si converte in ossido ferrico. Dopo essere stato calcinato, l' ossido ferrico non si discioglie che lentamente negli acidi non concentrati, disciogliendosi per altro molto più facilmente che l' ossido ferroso, che sia stato esposto all' azione del calore rovente.

Tuttavia esso ha meno affinità per gli acidi, che l'ossido ferroso, talchè questo lo precipita quando si mesce, allo stato umido, con delle dissoluzioni ferriche. Se si tenta di precipitare l'ossido da un sale ferrico col mezzo d'un alcali o d'una terra, non lo si ottiene giammai puro, poichè, quando la quantità d'alcali è poca, si precipita un sotto sale, e quando è troppa, piucchè non ne occorre a saturar l'acido, l'ossido ferrico precipitato si combina con una parte dell'alcali in eccesso. Se si opera questa precipitazione coll'ammoniaca, si può spogliarne l'ossido mediante la calcinazione. Questi precipitati sono di un rosso bruno carico, e voluminosissimi; disseccandoli, essi diminuiscono di volume, e si riducono in una massa nera, screpolata, la cui spezzatura è vetrosa. Oltre l'alcali essi contengono sempre una certa quantità di acqua, che si svolge dapprima durante la calcinazione. Se si precipiti l'ossido di un sale ferrico col mezzo dell'ammoniaca in eccesso, si lavi bene il precipitato, si disecchi e si riscaldi in un crogiuolo di platino fino al rosso nascente, svolgonsi dapprima dell'acqua e dell'ammoniaca; poi, quando la temperatura dell'ossido comincia a passare dal rosso oscuro al rosso vivo, vedesi apparire lo stesso fenomeno di luce che è stato descritto trattando della zirconia é dell'ossido cromoso.

Allorchè si fa ossidare il ferro, a poco a poco, in una grande quantità di acqua, formasi intorno di esso un precipitato leggero, di colore arancio chiaro; questo è un idrato ferrico, contenente 14, 7 per 100 di acqua, e nel quale l'ossido ferrico contiene due volte altrettanto ossigeno che l'acqua. Incontrasi talvolta questo idrato in natura, costituente un minerale di ferro, cristallino e raggiato, di color bruno carico, che i mineralogisti allemanni chiamano Brauneisenstein (ferro ossidato bruno). La sua superficie è sovente brillante, vetrosa e quasi nera. La ruggine secca e di un giallo carico, che formasi alla superficie del ferro, esposto all'aria umida, è sovente della stessa natura; ma spesso essa anche contiene del carbonato ferroso.

I ferri limosi o le ocre sono, come ho detto superiormente, degli idrati somiglianti; ma sovente contengono una tripla combinazione di ossido ferrico, di acido silicico e di acqua, mescolata inoltre con allumina, calce, sabbia ed altri corpi stranieri. Ottiensi la stessa combinazione quando si lascia rugginire nell'acqua una lega di ferro e di silicio: formasi allora un'ocra gialla, composta di ossido ferrico, di acido silicico e di acqua.

Gli usi dell'ossido ferrico sono numerosissimi. Adoprasi in pittura, allo stato d'idrato (ocra) ed allo stato di ossido calcinato. In Isvezia si usa per dipingere in rosso le case costruite in legno, a conservazione di questo.

L'ossido ferrico cristallizzato che trovasi in natura, è tanto duro, ch'esso scintilla percosso dall'acciarino; si lavora e si polisce, per servirsene a polir poi l'oro e l'argento; l'ossido rosso calcinato può servire allo stesso uso, quando siasi triturato e sottomesso ad una perfetta levigazione. La maniera più economica di preparare l'ossido ferrico che si destina a quest'uso, si è di arrostire il solfuro ferrico, finchè tutto il solfo sia ossidato e scacciato, il che esige molto tempo, e verso il fine un forte calore. Secondo Faraday, si ottiene una bellissima polvere da polire, che non ha bisogno di esser sottomessa alla levigazione, mescendo una parte di vetriolo di ferro arrostito, con due o tre parti di sal marino, e riscaldando il miscuglio finchè non isvolgansi più vapori acidi; il residuo è un solfato sodico mescolato con un ossido ferrico bruno carico. Disciogliendo il solfato nell'acqua, l'ossido si rimane sotto forma di pagliette di color bruno carico.

Se si fa fondere ad un dolce calore un miscuglio di ossido ferrico e di terre o di flussi, si ottiene un vetro di color rosso di sangue, finchè è caldo, e che diviene, col raffreddamento, giallastro, verde o di un verde bottiglia carico, secondo la quantità di ossido che esso contiene. Il colore del vetro verde è prodotto dall'esistenza del ferro nelle sostanze che servono alla sua fabbricazione. Durante la fu-

sione l'ossido ferrico si converte in ossido ferroso, che produce il color verde. Operando con precauzione, si può combinare l'ossido ferrico coi flussi vetrosi, senza che si decomponga; in tal caso il vetro è giallastro, od anche rosso, dopo il raffreddamento. Ecco il perchè, nelle vetraie, si aumenta la trasparenza del vetro, aggiungendo al miscuglio alquanto surossido manganico, che converte l'ossido ferroso in ossido ferrico, passando esso stesso allo stato di ossido manganoso, per guisa che i due ossidi trovansi allora nello stato conveniente per colorire la massa vetrosa il meno possibile. Un vetro interamente saturato di ossido ferrico è, dopo il raffreddamento, di un bel color rosso; adoprasi nella pittura sul vetro, cui esso fornisce il principale color rosso. Dipende dall' esistenza di un ossido ferrico nelle nostre argille il colore rosso dei mattoni; e più che un'argilla contiene ossido ferrico, più è anche vetrificabile; perciò i mattoni sono tanto più stimati, quanto sono meno rossi dopo la cottura.

L' ossido ferrico è composto di 69,34 parti di ferro e di 30,66 di ossigeno, ossia 100 parti del primo vi sono combinate con 44,21 di ossigeno, cioè una volta e mezzo altrettanto che nell' ossido ferroso.

Alcuni chimici ammettono un terzo ossido di ferro, intermedio fra i due precedenti: è quello che costituisce gli ordinari nostri minerali di ferro e che trovasi sovente cristallizzato in ottaedri regolari; se ne trovarono alcuni di questi, sovrattutto a Fahlun, che erano osservabili per la loro regolarità e grossezza. Se si mette a digerire questo ossido in un fiasco otturato con meno acido idroclorico che non ne occorre a discioglierlo, si discioglie dell'ossido ferroso, e rimane dell'ossido ferrico rosso. Si ha dunque il fondamento di considerarlo come una combinazione di ossidi ferroso e ferrico. Contiene 28,215 per cento di ossigeno, ossia 100 parti di metallo vi sono combinate con 39,29 parti di ossigeno; il che non trovasi in proporzioni verisimili colle quantità di ossigeno contenute nell' ossido ferroso e nel-

l'ossido ferrico, allorchè vogliasi considerare quest'ossido intermedio come un grado particolare di ossidazione; mentre, riguardandolo come una combinazione di ossido ferrico e di ossido ferroso, questi numeri coincidono esattamente con un tale rapporto, che l'ossido ferrico contiene tre volte più ossigeno dell'ossido ferroso. Dietro ciò, esso è formato di 69 parti di ossido ferrico e 31 d'ossido ferroso. Noi diamo a questa combinazione il nome di ossido ferroso-ferrico: esso formasi sovente anche per via umida; allora i due ossidi si saturano, e a tal modo mantengonsi a questo grado di ossidazione. Alcuni sali ferrosi, principalmente l'arseniato ed il fosfato ferrosi, si ossidano con molta facilità finchè la base sia passata allo stato di ossido ferroso-ferrico: il colore dell'arseniato diviene allora verde, e quello del fosfato, azzurro. Se in tale stato vi si versa della potassa caustica, si ottiene un ossido nero, che è ossido ferroso-ferrico. Si prepara questa combinazione per gli usi della farmacia mescendo la limaglia di ferro con acqua bastante a bene umettarla; si lascia la massa in un vase aperto, ove essa non tarda a sviluppare del calore, che per altro non arriva, secondo Guibourt, oltre i + 49 gradi. Il ferro, passando allo stato di ossido ferroso, svolge una piccola quantità di gas idrogeno, ed il rimanente del metallo si ossida a spese dell'aria. I farmacisti diedero a questa preparazione il nome di *etiope marziale*. Sovente contiene, oltre l'ossido ferroso-ferrico, una considerabile quantità d'idrato ferrico.

Un'altra combinazione dei due ossidi si forma, quando si espongono per lungo tempo dei grossi pezzi di ferro metallico al calore necessario per determinare la ossidazione del ferro. L'ossido così ottenuto si conosce generalmente sotto il nome di *battiture di ferro*. Si forma particolarmente sopra dei pezzi di ferro che si riducono in piastre, e che si fanno roventare per lungo tempo prima di laminarle: si percuotono a colpi di martello, per istaccarne la crosta di ossido prima di questa operazione. Io ebbi occasione di esaminare un pezzo di ferro, che era stato per 24 ore in un forno; esso

era coperto di una crosta della spessezza d'una linea e mezza; sugli orli potevasi vedere che la massa era divisa in due strati distinti. Lo strato interno era carico di colore, ripieno di bolle, senza molto splendore, leggermente attraibile dalla calamita; lo strato esterno offriva al dinanzi un leggero strato di ossido ferrico, che produceva una traccia rossa; la sua spezzatura era compatta, brillante, di color grigio di ferro: essa era dura, tenace e più attraibile dalla calamita che la prima. Mosander, esaminando questi due differenti strati, trovò che l'interno è composto di 72,92 parti di ossido ferroso e di 27,08 di ossido ferrico, proporzione per cui il primo contiene due volte altrettanto ossigeno che il secondo. Lo strato esterno Mosander lo trovò composto di 64,23 parti di ossido ferroso e 35,77 di ossido ferrico. Ma, analizzando separatamente la metà esterna e la interna dello strato esterno, riconobbe che la quantità di ossido ferrico diminuiva dall'esterno all'interno, e che in conseguenza questo strato non era composto d'una massa omogenea, mentre lo era lo strato interno. Berthier, avendo analizzato questi strati, non separatamente ma insieme, ed essendosi servito a tale oggetto di croste d'ossido molto più sottili che quelle analizzate da Mosander, trovò, nelle sue esperienze, dai 34 a 36 per cento di ossido ferrico: ne conchiuse che questa massa costituiva un nuovo grado di ossidazione del ferro, nel quale il metallo trovasi combinato con una quantità di ossigeno, che sta all'ossigeno contenuto nell'ossido ferroso come 7 a 6. Ammettendo la esistenza di quest'ossido e riguardando l'ossido ferroso-ferrico come un grado particolare di ossidazione, il ferro si combina coll'ossigeno nelle proporzioni di 6,7,8 e 9. Berthier cita come un argomento favorevole alla di lui opinione, che quando si ripristina l'ossido ferrico senza flussi in un crogiuolo di carbone, si ottiene una massa coerente che, all'esterno, cioè nei punti nei quali essa tocca immediatamente il carbone, è formata di ferro acciaiato, mentre internamente è composta dello stesso ossido che formasi sulle piastre di ferro. Per altro è probabile che, in questo

caso, come sulle piastre di ferro, la parte più vicina al ferro sia una combinazione che maggiormente abbondi di ossido ferroso, e si potrebbe ammettere che la totalità risulti dalla stessa combinazione di quella che costituisce lo strato più interno nelle piastre di cui ho parlato. Del resto, si avrebbe un gran torto a riguardare come una massa omogenea, di composizione uniforme in tutti i punti, una combinazione prodotta in tali circostanze, che riceve uno dei suoi elementi da una delle sue facce, l'altro dall'altra. La separazione in due strati distinti sembra favorire l'opinione della omogeneità di ciascuno strato; ma è possibile non avvenga che durante il raffreddamento, in conseguenza dell'ineguale contrazione delle parti esterne ed interne. Checchè sia, non può in alcun caso essere esatto riguardare queste combinazioni come altrettanti gradi particolari di ossidazione, perchè trovansi nel regno minerale dei cristalli di ossido ferroso ferrico, nei quali l'ossido ferroso è sostituito ora dall'ossido zinchico, ora dall'ossido manganoso; e trovansi altri cristalli nei quali l'ossido ferrico è sostituito dall'ossido cromoso, senza che la forma cristallina ne provi la menoma alterazione, per la stessa causa onde ho già parlato citando l'esperienza di Mitscherlich, secondo la quale l'acido fosforico può trovarsi in luogo dell'acido arsenico in una combinazione cristallizzata, senza che per ciò v'abbia cangiamento nella forma.

Solfuri di ferro. L'affinità del ferro per lo solfo è grandissima. Se si riscalda una barra di ferro e si ritragga dal fuoco quando comincia a lanciare delle scintille e la si spolveri di solfo, il ferro si liquefà, e ne colano grosse gocce di solfuro di ferro liquido. Se si pone un pezzo di solfo in canna, rotondo, ovale o quadrato, sopra una barra di ferro, riscaldata allo stesso grado della precedente, esso l'attraversa in pochi secondi, lasciando un foro esattamente della forma del solfo. Sull'acciaio, l'effetto è ancora più rapido; ma, con tal mezzo, la ghisa non può essere nè forata nè combinata col solfo, il quale si volatilizza completamente.

Si conoscono cinque gradi di solforazione del ferro.

1.° *Sottosolfuro ferroso*. Dietro le esperienze di Arfvedson, lo si ottiene calcinando il sottosolfato ferrico in una corrente di gas idrogeno. Si svolgono dell'acqua e dell'acido solforoso, e rimane una polvere grigia nera, che, stropicciata con un corpo duro, offre una traccia metallica grigia. Questo solfuro è composto di 93, 10 parti di metallo e 6, 90 di solfo, ossia di 100 del primo e di 7, 412 del secondo. Si discioglie facilmente negli acidi a spese dell'acqua, svolgendo un miscuglio gasoso composto di 7 parti di gas idrogeno e d'una parte di gas solfido idrico.

2.° *Sottosolfuro ferrico*. Venne ugualmente scoperto da Arfvedson. Lo si ottiene, sostituendo, nella precedente operazione, al solfato ferrico il solfato ferroso anidro: formasi dell'acido solforoso e dell' acqua, e il solfuro rimane allo stato polveroso. All' esterno, somiglia perfettamente al sottosolfuro ferroso; lo si incontra in diversi prodotti delle miniere, che ottengonsi principalmente durante l'estrazione dell' argento. È composto di 77, 13 parti di ferro e 22, 87 di solfo, o 100 parti del primo e 29, 648 del secondo. Disciogliesi negli acidi, svolgendo un miscuglio di una parte di gas idrogeno e d' una di solfido idrico.

Facendo passare del gas solfido idrico sopra uno di questi due sottosolfuri, riscaldato al rovente, esso ne assorbe il solfo, e passa allo stesso grado di solforazione che quello contenuto nella pirite magnetica naturale.

3.° *Solfuro ferroso*. Il miglior metodo di ottenere questo solfuro consiste nel riscaldare in un vase chiuso un miscuglio di solfo e di lamine di ferro sottili e tagliate in pezzi. Quando la temperatura comincia a innalzarsi al rovente bianco, il ferro bruciasi nel solfo gasoso, e copresi d'una crosta di solfuro ferroso. Si mantiene la massa al calor rovente, fino che tutto il solfo eccedente sia distillato. Ritraendo dal vase raffreddato i pezzetti di ferro e piegandoli, il solfuro se ne distacca; questo è dotato di splendore metallico; la sua spezzatura è giallastra e fornisce una polvere pure giallastra; è attraibile dalla calamita. La sua composizione è tale, che, quando lo si discioglie negli acidi, non lascia pun_

to di solfo per residuo, ed il gas solfido idrico, che se ne svolge, viene completamente assorbito dalla potassa caustica. Il solfo ed il ferro vi si trovano dunque nella stessa proporzione che nel solfato ferroso. Se, durante la preparazione del solfuro ferroso, il calore è bastante per fondere il solfuro a misura che formasi, l' eccesso di ferro, se ve ne ha, è disciolto, e si ottiene, insieme col solfuro ferroso, una combinazione di ferro e di solfo ad un grado inferiore di solforazione; quando la si discioglie negli acidi, produce molto gas idrogeno, che resta allorchè il solfido idrico viene assorbito dalla potassa. Se, al contrario, vi ha eccesso di solfo, ottiensi una combinazione che fornisce un residuo di solfo, quando la si discioglie negli acidi, e di cui parlerò più avanti. Ne risulta che la combinazione perfettamente saturata non può essere ottenuta che col metodo di cui ho parlato, perciocchè la temperatura non è abbastanza elevata perchè il ferro disciolgasi nel solfuro, ma bastante perchè si combini con tutto l'eccesso di solfo che potrebbe essere contenuto nella crosta di solfuro che l' attornia.

Si può del pari preparare questa combinazione per via umida, precipitando una dissoluzione di un sale ferroso con un solfoidrato. Il precipitato è nero. Quando lo si raccoglie sopra un feltro e lo si lavi, comincia a disciorsi, dacchè la maggior parte del solfoidrato messo in eccesso è feltrata; il liquore allora acquista un color verde, sebbene ne sia pochissimo caricato. Versando del solfoidrato ammonico in questo liquore, il precipitato non viene già disciolto; e, se ne fosse disciolta una piccola quantità, essa si deporrebbe riscaldando il liquore. Se si abbandona all' aria il precipitato nero ancor umido, acquista, dopo alcune ore, un color grigio bianco, perciocchè il ferro si ossida ed il colore del solfo diviene visibile.

Il solfuro ferroso è rarissimo in natura; la sua esistenza nelle miniere è pericolosa: perciocchè, sotto l'influenza dell'aria umida, trasformasi in solfato ferroso, ciocchè innalza spesso la temperatura a segno di produrre una infiammazione. In Inghilterra avvenne nelle miniere di carbon fossile, che, dopo una pioggia abbondante, grandi masse

di carbone s' infiammassero e bruciassero: il perchè si ha cura di separare questo solfuro dal carbone e di porlo a parte. A Kilkerran in Ayrshire, uno strato di carbon fossile pigliò fuoco, oggi è più di settant' anni. A Jonhston, vicino Paisley, uno strato enorme di carbon fossile si accese e bruciò con un'estrema violenza; una parte che avea l'estensione di 100 tese, era in piena incadescenza, e la fiamma innalzavasi a cento piedi sopra l' apertura della miniera; ma si pervenne a spegnere il fuoco riempiendo la miniera di acqua.

É men raro trovare il solfuro ferroso mescolato al persolfuro di ferro, per esempio in una parte delle piriti di ferro. Queste hanno allora la proprietà di gonfiarsi col tempo, e formare una efflorescenza salina, composta di solfato ferroso, mescolato con solfuro di ferro in polvere più o meno fina.

Talvolta incontrasi questa combinazione allo stato cristallino nell'acqua caricata di vetriolo di ferro: essa è allora il risultato della influenza ripristinativa delle materie organiche in putrefazione; ma occorre un tempo assai lungo per la sua produzione, e spesso contiene una sufficiente quantità di solfuro di ferro ad un grado maggiore di solforazione.

Il solfuro ferroso è una solfobase. Secondo Berthier, disciogliesi colla fusione in due volte il suo peso di carbonato sodico. La massa solidificata è nera, cristallina e magnetica. Sarebbe interessante esaminare qual cangiamento le due composizioni provarono.

Questo solfuro è composto di 62,77 parti di ferro e 37,23 di solfo, e 100 parti di ferro vi son combinate con 59,47 di solfo.

Il regno minerale ci offre una combinazione di solfuro ferroso e di solfuro di rame; la si appella *rame screziato* (buntkupfererz). Il rame vi è combinato con due volte altrettanto solfo che il ferro.

4.° *Solfuro ferrico.* Lo si può preparare per via umida, versandovi goccia a goccia una dissoluzione neutra di solfato ferrico in una dissoluzione di un solfoidrato. Presentasi sotto forma di un precipitato nero che si decompone asciugandosi all' aria. Non lo si ottiene versando

il solfoidrato nella dissoluzione di ferro, il cui ossido ferrico si ripristina allo stato di ossido ferroso, mentre si precipita del solfo.

Questo solfuro può anche venir preparato per via secca, esponendo dell' ossido ferrico, riscaldato tutt' al più fino a 100 gradi, ad una corrente di gas solfido idrico; formasi allora dell'acqua. La operazione progredisce con molta lentezza, e la si continua finchè non si produca più acqua. Se, durante l' esperienza, s' innalza la temperatura, il gas solfido idrico viene decomposto dal ferro, svolgesi del gas idrogeno e si ottiene un persolfuro di ferro.

Ottiensi pure del solfuro ferrico facendo passare alla temperatura ordinaria una corrente di gas solfido idrico sopra l' idrato ferrico artificiale, ben secco; la massa riscaldasi lentamente e svolgesi dell'acqua. Se l'idrato che adoprasi è umido, la decomposizione progredisce con molta rapidità e senza elevazione sensibile di temperatura. Conviene allor diseccare il solfuro nel vuoto, perciocchè all'aria convertesi rapidissimamente in un miscuglio di ossido ferrico e di solfo. Ma una volta che esso sia secco, conservasi all'aria senza alterazione.

Questo solfuro ha un colore grigio, traente un poco al giallo, ma esso non è nè sì giallo, nè tanto brillante come la pirite ordinaria. Riscaldato dolcemente nel vuoto, acquista più splendore ed un colore più giallo. Non viene attratto dalla calamita. Al rosso nascente si decompone, abbandona $\frac{2}{9}$ del suo solfo, e convertesi in pirite magnetica. Disciogliesi negli acidi solforico e idroclorico diluiti, svolgendo del gas solfido idrico, e lasciando per residuo del persolfuro di ferro, che conserva la forma de' pezzetti che si sottomisero all' esperienza, ma che, allo stato umido, è talmente diviso, che non oppone nessuna resistenza, quando lo si stende col dito sopra la pelle. Col lavacro e colla diseccazione acquista solidità e coerenza.

Questo solfuro è una solfobase: corrisponde per le sue proprietà al solfuro sotto-stagnoso e al solfuro di cobalto, e per la sua composizione a quest' ultimo. Il ferro vi è combinato con una volta e mezzo tanto solfo che nel solfuro precedente, e la sua composizione è proporzio-

nale a quella dell' ossido ferrico. È formato di 52, 92 parti di ferro e di 47,08 di solfo, o di 100 parti del primo e 88,97 del secondo. Quando i due elementi combinansi con tanto ossigeno quanto essi ne possono assorbire, ottiensi del solfato ferrico.

Trovasi questo solfuro, nel regno minerale, combinato col solfuro rameoso, ed allora formante ciò che si chiama pirite rameosa. In questo composto il ferro è combinato con tre volte altrettanto solfo che il rame.

5.º *Persolfuro di ferro.* Se si mesce il solfuro di ferro, preparato per via secca, colla metà del suo peso di solfo, si trituri bene il miscuglio e si distilli il solfo ad una temperatura che non oltrepassi però il rovente, il ferro si combina con una volta altrettanto solfo ch'esso ne conteneva, e forma una polvere voluminosa, d' aspetto metallico, di colore giallastro intenso, che non può essere attratta dalla calamita, e su cui l' acido solforico o idroclorico non esercitano alcun' azione.

Ottiensi pur questo solfuro esponendo l'ossido o l'idrato ferrico in una corrente di gas solfido idrico ad un calore che deve elevarsi oltre i 100 gradi, senza giungere al rosso-ciliegia. Al primo momento dell'azione che il gas esercita sull'ossido, formasi dell'acido solforoso e dell'acqua; e siccome il gas acido solforoso decompone una porzione di gas solfido idrico, l' acqua che passa è carica di solfo, il quale la rende latticinosa. Quindi ne viene che formasi in principio uno de' gradi inferiori di solforazione, ma che si combina poscia, a scapito del gas, con più solfo, e produce uno sviluppo di gas idrogeno. L' operazione è compiuta, quando la massa non aumenta più di peso. Se si prendono per tale sperienza de' cristalli naturali di carbonato ferroso, di ossido ferroso-ferrico, di ossido o di idrato ferrico, si decompongono senza perdere la loro forma, e si ottiene del solfuro di ferro sotto una forma cristallina estranea, che ha lo splendore del cristallo naturale, e conserva in parte le sue fenditure quando il cristallo sia naturalmente in qualche luogo intaccato, senza per altro esser fesso del tutto. Questo

caso presentasi pure in natura, e si trovano talvolta delle combinazioni cristalline che vengono convertite in altre combinazioni, conservando la propria forma: questo fenomeno è chiamato *epigènia*. Si trova anche frequentissimamente il solfuro di ferro trasformato in ossido ferrico che ha conservato la forma del solfuro. Questi cristalli sono auriferi, e si presume che una azione elettro-chimica qualunque esercitata dall' oro abbia prodotto questo cangiamento, di che tuttavolta è difficile trovar ragione per la sottrazione del solfo. Qualche cosa di analogo avviene pel persolfuro di ferro preparato, come ho già detto; vale a dire che se s' interrompe l' operazione prima che tutto il solfuro sia trasformato in persolfuro, di guisa che rimanga anche una piccola quantità d' un grado inferiore di solforazione, il solfuro di ferro esposto all' aria, specialmente umida, cuopresi in meno di quarantott' ore d' una vegetazione bianca di cristalli salini, che sono un solfato ferroso: questa ossidazione continua finchè tutto ciò che non era conpletamente saturato di solfo sia giunto al più alto grado di solforazione. Questa rapida azione, che non si esercita che quando la quantità di persolfuro è considerabile, e non avviene allorchè questa quantità è piccolissima, pare essere il risultato della forte relazione elettro-negativa ch' esiste fra il persolfuro di ferro e il grado inferiore di solforazione. La proprietà di fiorire, che possede la combinazione che trovasi in natura, dipende, senz'alcun dubbio, da una causa affatto simile.

Il persolfuro di ferro è diffusissimo nel regno minerale: chiamasi *pirite gialla;* è talvolta puro, tal altra combinato con altri solfuri. Allo stato di purezza affetta diverse forme cristalline, alcune delle quali si possono ridurre al cubo o all'ottaedro regolare, mentre altre non possono derivare che da una piramide retta a quattro facce. I primi cristalli hanno un color giallo, di splendore metallico, ed una durezza tale che scintillano sotto l'acciarino. Il loro peso specifico fu ritrovato di 4,981 nello stato di purezza; gli altri hanno un colore bianco, ciocchè fece lor dare il nome *pirite bianca*. Queste piriti sono più dure delle prime, ma la composizione è la stessa.

Il persolfuro di ferro non è solubile in alcun acido, fuorchè nell'acido nitrico e nell'acqua regia: sottomesso all'azione del calore rovente, viene distrutto, e lascia del perossido di ferro rosso. Riscaldato in vase chiuso, è decomposto al calore rovente; una parte del solfo distilla, mentre l'altra produce col ferro il solfuro prossimo.

Il persolfuro di ferro è formato di 100 parti di metallo e di 118, 62 di solfo, ossia 45, 74 parti del primo e 54, 26 del secondo.

Ne' cinque gradi di solforazione del ferro, le quantità di solfo sono fra loro come i numeri 1, 4, 8, 12 e 16, o $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$ e 2.

Infine la natura ci offre anche, sebbene più di rado, un' altra sorta di solfuro di ferro, che ha un colore più carico ed una tessitura cristallina indeterminata; è attraibile dalla calamita, e quindi porta il nome di pirite magnetica. Si credette lungo tempo che la sua composizione fosse identica a quella del solfuro ferroso; da ultimo, Stromeyer fece vedere che, disciogliendolo negli acidi, lascia del solfo, e che 100 parti di ferro vi son combinate con 68 di solfo. Inoltre Stromeyer trovò che, quando si stilla in una storta il solfuro di ferro ordinario fino al rosso-ciliegia e fino a che tutto il solfo sia scacciato, o si faccia fondere il ferro con un eccesso di solfo, ad una temperatura bastante per iscacciar questo eccesso, si ottiene sempre la stessa combinazione di 100 parti di ferro e 68 di solfo. Se si paragonano questi numeri a quelli che indicano la composizione degli altri solfuri, si trova che essi non sono con questi ne' semplici rapporti ordinarj. Ma se si calcola la composizione di questo solfuro, supponendo che potrebbe risultare dalla combinazione di due altri solfuri, si giunge ad una combinazione in cui il persolfuro di ferro è unito ad una quantità di solfuro ferroso, contenente tre volte più di solfo. Quest' è una combinazione che formasi quasi sempre quando si prepara solfuro di ferro.

Si può ottener questo solfuro con vari metodi, ed i chimici se ne servono assai spesso per preparare il gas solfido idrico.

1.º Si mesce intimamente un poco di ossido ferrico, per esempio le battiture in polvere fina, con del solfo, e si riscalda il miscuglio

in un vase fuori del contatto dell' aria, svolgesi del gas acido solforoso, e rimane del solfuro di ferro.

2.° Riscaldasi una barra di ferro dinanzi il mantice d'una fucina, fino al punto in cui si possa saldarla e lanci scintille; allora si ritrae dal fuoco, e la si strofina con solfo sopra un vase pieno di acqua. Il solfuro di ferro fuso cola allora nel vase, in cui si raffredda, dopo di che lo si separa dal solfo fuso, che colò nel tempo medesimo.

3.° Riscaldasi una barra di ferro fino al rovente bianco, e si introduce la estremità roventata in un crogiuolo in cui si mise del solfo. Il ferro arde nel vapore di solfo, il cui crogiuolo si riempie, e il solfuro di ferro cola al fondo. Dappoichè non si forma più solfuro, riscaldasi di nuovo la barra e si rimette del solfo nel crogiuolo; si continua così finchè il crogiuolo sia pieno di solfuro. Questo metodo, che Gahn impiegò il primo, è quello che dà del solfuro di ferro con più facilità e meno spesa. Siccome i crogiuoli d'argilla d'ordinario crepano durante l'operazione, è preferibile usare un vaso di ghisa.

4.° Riscaldasi della limaglia di ferro in un crogiuolo di Hesse, fino al rosso vivo; poi vi si aggiunge del solfo in quantità sufficiente. Il ferro s'infiamma, e tutta la massa comincia a fondersi.

È probabile che il persolfuro di ferro e il solfuro ferroso si combinino ancora in altre proporzioni di quelle onde si è trattato. Stromeyer fece l'analisi d'un solfuro di ferro naturale, che conteneva 44 per cento di solfo. Questo numero s'accorda con una tale proporzione che i due solfuri contengono la stessa quantità di solfo.

È da presumere che, precipitando il ferro dalle sue dissoluzioni col solfuro di potassio, si possa ottenerlo combinato con quantità di solfo ancor maggiore di quella che entra nella composizione del persolfuro; ma tali combinazioni non furono punto esaminate.

E' difficile decidere se la dissoluzione del solfuro di ferro nel ferro liquido abbia limiti determinati o no. Sembra che queste sostanze si uniscano colla fusione in tutte le proporzioni, come un metallo si allega ad un altro. Una piccolissima quantità di solfo

che si mette, ad un'alta temperatura, in contatto col ferro il più duttile, distrugge, al calore rovente, la duttilità del metallo e lo rende spezzabile a caldo. Occorre sì poco solfo, per rendere il ferro spezzabile, che spesso non si perviene a scuoprire la sua esistenza che con un' analisi chimica esattissima (1).

Il ferro e il solfo agiscono l' uno sull' altro, alla temperatura ordinaria dell' aria, quando nel tempo stesso si mettano in contatto coll' acqua. Quindi risulta, quando si opera in vasi chiusi, un miscuglio di solfuro di ferro e di solfato ferroso. All'aria libera, questi due corpi assorbono dell' ossigeno e passano allo stato di solfato. Una dramma di solfo e due di limaglia di ferro, di cui si fa coll' acqua una poltiglia densa e che si mette in una sottocoppa sotto una campana contenente una pinta e mezza di aria, assorbono tutto l' ossigeno e lasciano il nitrogeno. In tal guisa Scheele cominciò i suoi assaggi interessanti sulla composizione dell' aria atmosferica. Facendo, colla limaglia di ferro una metà di solfo e di acqua, una pasta consistente, del peso di molte libbre, la massa comincia a riscaldarsi dopo alcune ore, e finisce col divenire sì calda, che infiammasi. Se si opera sopra una quantità più considerabile, per esempio su 50 a 100 libbre, si sotterri la massa e si calchi un poco il terreno, dopo alcun tempo la massa divenuta rovente scuote la terra. Si cercò d' imitare così i vulcani. Questa azione reciproca fra il solfo ed il ferro dipende dall' affinità ch' essi hanno per l' ossigeno, e dall'affinità che ha l'acido, che si produce, per l' ossido ferroso che formasi nel tempo stesso. Da lungo tempo si si appoggiò su questa esperienza, per gettar qualche luce sull'origine delle eruzioni vulcaniche; ma i prodotti dei fuochi sotterra-

(1) Quando si immerge nell'acqua del ferro spezzabile a caldo, che si riscaldò fin da principio al rovente, i vapori che formansi hanno l' odore del gas solfido idrico. Se si versa dell' acqua sopra scorie di ferro crudo, contenente del solfo, esse diffondono pure un forte odore di gas solfido idrico, ciocchè permette agli operaj di riconoscere questo difetto.

nei mostrano bastantemente, ch' essi provengono da un'altra causa (1).

Il solfuro di ferro che incontrasi d'ordinario nel regno minerale, non è soggetto a questo cangiamento, poichè contiene tanto solfo, che se questo passasse allo stato d'acido, la quantità d'acido solforico sarebbe doppia di quella che bisognerebbe per saturare l'ossido ferroso prodotto; se esso fosse dotato della proprietà di decompor l'acqua sotto l'influenza degli acidi, e di disciorsi in questi ultimi, fornirebbe una volta più solfo che il gas idrogeno non potrebbe assorbire. Tale circostanza fa che il persolfuro di ferro non venga intaccato nè dagli acidi (eccettuato l'acido nitrico e l'acqua regia), nè dall'aria, nè dall' acqua. Pare che, in tal caso, il solfo che sarebbe reso libero, si opponga che avvenga la decomposizione.

Prima di abbandonare i solfuri di ferro, io passo a dire alcune parole d'una combinazione la cui composizione non è ancor ben conosciuta. Se si fa fondere un miscuglio d' ossido ferrico e di solfo in una storta di vetro, senza elevare il calore oltre il roventè, ma riscaldando abbastanza perchè il solfo in eccesso venga stillato, svolgesi del gas acido solforoso, e rimane una polvere di un bruno castagno carico. Questa polvere è fortemente attratta dalla calamita, prende fuoco a un calor moderato, brucia come l' esca, e discioglìesi con lentezza negli acidi, producendo un sale ferroso senza che svolgasi gas solfido idrico. Questa combinazione si forma ugualmente facendo riscaldare la pirite gialla, in polvere grossa ,in vasi mal chiusi, per guisa di scacciare il solfo; la massa calcinata combinasi, durante il raffreddamento, coll' ossigeno, e conserva pochissima tendenza a disciorsi negli acidi con isviluppo di gas solfido idrico.

(1) Non devo passar sotto silenzio l'ardita ipotesi di Davy, che le parti interne della terra sono forse combinazioni de' radicali delle terre col ferro, col solfo e con altri metalli, che, quando si trovano in contatto coll'acqua, si ossidano a sue spese, producono i tremuoti e i vulcani, e che, fuse dal calore risultante dalla loro ossidazione, danno origine alla lava ed agli altri prodotti vulcanici.

Fosfuro di ferro. Il ferro combinasi facilmente col fosforo, quando si fa fondere un miscuglio d'acido fosforico, di carbone in polvere e di limaglia di ferro. La combinazione è dotata di splendore metallico; essa è di un bianco grigiastro, spezzabile e assai fusibile. Per avernela a un grado determinato di combinazione, si mesce il fosfato ferroso con un quarto del suo peso di carbone in polvere (1). Introducesi il miscuglio in un crogiuolo e lo si riscalda in un fornello a mantice. Ottiensi un bottone metallico fuso, che ha il colore e lo splendore del ferro. E' spezzabile e facile a ridursi in polvere; la sua spezzatura è granellosa e d'un colore un po' più carico di quel dell' acciajo. Non è minimamente magnetico, e, per quanto sia fina la sua polvere, la calamita non l'attrae; questo fosfuro non viene disciolto nè dall'acido solforico, nè dall'acido idroclorico, e non si discioglie che difficilmente nell' acido nitrico concentrato e nell'acqua regia. Riscaldato al cannello, facilmente si fonde, e ritiene lunghissimo tempo il suo fosforo, anche al fuoco di ossidazione. E' formato di 77 parti di ferro e 23 parti di fosforo. Il metallo vi è combinato con la metà del fosforo che sarebbe necessaria per formare coll' ossido ferroso un fosfato neutro; per conseguenza il calore volatilizza, durante la sua formazione, la metà giusta del fosforo che era contenuta nel sale. Sarebbe interessante cercare se si otterrebbe un più alto grado di combinazione del ferro col fosforo, facendo passare una corrente di gas idrogeno sopra il fosfato ferroso neutro, anticipatamente scaldato fino al rosso nascente.

Una piccola quantità di fosfuro di ferro che si trovi disciolta in grande quantità di ferro metallico, diminuisce alla temperatura or-

(1) In tale sperienza è d'uopo impiegare un eccesso di fosfato; perciocchè, se il carbone fosse predominante, scaccerebbe una parte del fosforo, ed otterrebbesi un miscuglio di ghisa e di fosfuro di ferro; trattando questo miscuglio coll'acido idroclorico, la ghisa viene disciolta, mentre il fosfuro di ferro rimane sotto forma d'una polvere metallica.

dinaria la tenacità di quest' ultimo, e fa che si spezzi facilmente a questa temperatura, sebbene sia, al calore rovente, duttile come il ferro di buona qualità. Tutti i minerali di ferro che contengono del fosfato calcico, e specialmente un fosfato di ferro, producono una ghisa che contiene del fosforo, e che può essere usata nella fabbricazione di oggetti fusi, ma è impropria alla fabbricazione del ferro in barre. Quando si fa disciorre negli acidi un simile ferro spezzabile a freddo, il fosforo passa allo stato di acido fosforico; se si satura l' acido libero che trovasi nella dissoluzione, sì con un alcali e sì con l' ossido ferroso, e si lasci il liquore esposto all' aria per qualche tempo, si precipita una polvere bianca ch'è del fosfato ferrico. Bergman, che fece il primo quest' osservazione, avendo trovato che la polvere bianca poteva essere ridotta dal carbone, in una massa metallica d' un grigio d' acciajo, la considerò come un metallo particolare, cui diede il nome di *sidèrum*; ma Klaproth fece vedere che questo metallo contiene del ferro e del fosforo, e Scheele provò che la polvere bianca è un fosfato ferrico.

Carburo di ferro. Il ferro ha molta affinità pel carbonio, ma le diverse proporzioni nelle quali si può combinare con esso, non sono bene determinate. Altra volta si riguardava la piombaggine come un surcarburo di ferro. Ho già detto, parlando del carbone, che tale sostanza non è che carbonio sotto una forma particolare, che accidentalmente contiene del ferro, ma in cui il metallo non entra mai come corpo essenziale alla sua esistenza. I più alti gradi di carburazione del ferro si ottengono, sottomettendo de' sali di ferro agli acidi vegetali, in vasi chiusi, alla distillazione secca; allora non resta alla fine che del ferro e del carbonio combinati insieme. Ma fino al presente queste combinazioni non furono già sottomesse a un esame speciale, poichè riguardaronsi come semplici miscugli di carbonio e d'ossido ferroso. Le sole che abbiano attratta l'attenzione de' chimici, sono quelle che formansi quando si decompongono colla distillazione secca, ad una temperatura abbastanza elevata, i dop-

pi cianuri anidri di ferro e d'un altro metallo; sviluppasi allora del gas nitrogeno, e il carbonio rimane in combinazione con questi metalli. I cianuri doppi dei radicali degli alcali fissi non sono sensibilmente alterati dal calore che basta per fondere il vetro; ma quelli de' radicali delle terre alcaline vengono decomposti per guisa che il cianuro di ferro abbandona il suo nitrogeno, e si produce del carburo di ferro. Se aggiungesi dell'acqua alla massa calcinata, il cianuro del radicale della terra disciogliesi, mentre il carburo rimane sotto forma d'una polvere nera. Il miglior metodo per ottenere questa combinazione allo stato di purezza, consiste a stillare in una storta del cianuro ferroso ed ammonico. Passa essa da principio unitamente all'acqua del cianuro ammonico, poi svolgesi del gas nitrogeno. Se verso la fine dell'operazione si fa roventare il carburo di ferro rimanente, prende fuoco, e pare ardere per un istante, come nel gas ossigeno; ma questo fenomeno rapidamente sparisce. Se una parte del cianuro di ferro fosse sfuggita alla decomposizione, essa si decompone durante questa rapida elevazione di temperatura, e il gas nitrogeno si svolge con violenza. Questo fenomeno di luce ha la maggior analogia con quello che osservasi quando si riscalda l'idrato ferrico. Il carburo di ferro così ottenuto è una polvere nera, senza consistenza, che s'infiamma ad una temperatura poco elevata, e brucia come l'esca, lasciando un peso di ossido ferrico uguale al proprio. La sua composizione è tale che, se il ferro si trasformasse in ossido ferroso e il carbonio in acido carbonico, quest'ultimo assorbirebbe quattro volte altrettanto ossigeno che il primo (quadricarburo). Riscaldando del pari l'azzurro di Prussia puro, in apparecchi distillatorj, si ottiene dell'acqua, un po' di cianuro ammonico e molto carbonato ammonico, e rimane nella storta il carburo di ferro, che produce un fenomeno di luce simile a quello onde parlammo. In questo carburo il carbone assorbe tre volte altrettanto ossigeno che il ferro (tricarburo), e 100 parti, dopo avere provata la combustione, che si opera sì facilmente

come quella del precedente, lasciano 108,28 parti d'ossido ferrico rosso. Non si conosce alcun metodo per preparare un carburo di ferro in cui il carbonio ed il ferro sieno riuniti nelle proporzioni stesse che nel carbonato ferroso.

Le differenti specie di ghisa e d'acciaio ci offrono esempi delle combinazioni del ferro col carbone a gradi di carbonizzazione inferiori a' precedenti.

La *ghisa* è, come già dissi, il primo prodotto che risulta dalla fusione de' minerali di ferro. Sonovi altrettante specie di ghisa quante specie di corpi stranieri si possono trovare ne' minerali; ma in generale se ne distinguono tre principali:

1.° *Ghisa nera.* Essa ha un color carico, è un poco molle e riceve l'impressione del martello. E' spezzabile, e la sua spezzatura, a grossi grani, lascia distinguere distintamente i grani di piombaggine che vi si trovano mescolati. E' più fusibile delle altre sorte di ghisa, e quand'è raffreddata lentamente deponesi della piombaggine alla sua superficie. Essa contiene la maggior proporzione di carbonio, e la si ottiene talvolta negli alti fornelli, quando fu forza impiegar troppo carbone, proporzionalmente al minerale.

2.° *Ghisa grigia.* È dotata di una solidità e tenacità considerabile. La sua spezzatura è granellosa. Si può tornirla e forarla. Si adopra per colare diversi oggetti, e principalmente le bocche da fuoco. Proviene da' minerali di buona qualità, quando l'alto fornello progredisce convenientemente. Allorchè, per l'uso di una troppa quantità di carbone in proporzione del minerale, essa comincia a ravvicinarsi alla natura della ghisa nera, le si dà il nome di *ghisa truitée.*

3.° *Ghisa bianca.* Ve ne ha di due sorta. L' una proviene dai minerali manganesiferi, che si trattarono nell' alto fornello, come d'ordinario; l' altra si forma quando adoprasi una proporzione di minerale troppo grande relativamente alla quantità di carbone. È d' un bianco d' argento spezzabile, e tanto duro che il vetro ne vie-

ne scalfitto. Non riceve impressione dal martello. La sua spezzatura è cristallina, e vi si trovano talvolta delle grandissime superfice cristallizzate. Un subito cangiamento di temperatura la fa spezzare come il vetro.

Quasi tutte le specie di ghisa acquistano più o meno le proprietà della ghisa bianca quando si raffreddano rapidamente, e in generale la solidificazione più o meno pronta esercita una grande influenza sull'aspetto della ghisa. Ciò dipende perchè la ghisa non consiste in una sola combinazione chimica, ma risulta da molti composti che sono riuniti colla fusione in una massa, e che si separano per effetto d'un lento raffreddamento; poichè ognuno di questi composti si solidifica e cristallizza ad un tempo differente, secondo la sua densità e coesione. Per tale ragione la spezzatura di una ghisa raffreddata lentamente ha un aspetto sì poco omogeneo, che gli orli differiscono dal mezzo, e la parte superiore dalla inferiore.

In questi ultimi tempi, si cominciò a fabbricare diversi oggetti con la ghisa, come coltelli, forbici, piccoli chiodi, ecc., che d'ordinario si fanno di ferro battuto alla fucina o acciaiato; e si scoperse, per questa fabbricazione, un metodo di diminuire la durezza della ghisa, e toglierle così la proprietà ch'essa possede di frangersi come il vetro. Questo si chiama *addolcire* la ghisa, operazione che consiste a inviluppare il pezzo colato con una materia polverosa, tenercela lungo tempo al rovente e lasciarla raffreddare con l'inviluppo. Si credette dapprima che la ghisa si convertisse in ferro malleabile per la combustione del carbone. Questa idea si deve a Reaumur, e Lucas eseguì l'operazione, inviluppando la ghisa con un miscuglio di ematite in polvere e di carbonato calcico; ma l'esperienza provò che la natura chimica del ferro non viene cangiata con questa operazione, e che si ottiene il risultato medesimo riscaldando la ghisa nella sabbia o nel carbone in polvere. Il cangiamento che prova in tal caso la ghisa, è dunque analogo a quello che prova l'acciaio

quando lo si fa ricuocere, e il vetro quando viene lentamente raffreddato.

Se la ghisa rimane lungo tempo sott'acqua, essa viene decomposta: l'acido carbonico, contenuto nell'acqua, discioglie il ferro e seco lo trascina: resta una massa grigia che rassomiglia alla piombaggine. Quando si ritrassero dall'acqua, sono alcuni anni, i cannoni di un vascello che avea colato a fondo cinquant'anni innanzi, ne'dintorni di Carlscrona, si trovarono pel terzo convertiti in una simile massa porosa; appena furono all'aria, dopo un quarto d'ora, cominciarono a riscaldarsi per guisa, che l'acqua, che ancor vi restava, sfuggì sotto forma di vapore, e fu impossibile toccarli. Dipoi, Mac Culoch osservò che il composto analogo alla piombaggine che così si forma, offre sempre tale fenomeno, e che questo composto riscaldasi quasi al rovente, assorbendo dell'ossigeno. Non si sa precisamente ciò che avvenga in tal caso.

A Bergman dobbiamo le prime nozioni scientifiche sulla composizione della ghisa. Egli trovò che quanto è più nera meno svolge di idrogeno disciogliendosi negli acidi: dond'ei ne conchiuse che la ghisa era un ferro incompletamente ripristinato, che dovea inoltre contener del carbone, poichè lasciava della piombaggine per residuo. Dipoi si trasse dalle sperienze di Bergman questa conclusione: che la ghisa era una tripla combinazione di ferro, d'ossigeno e di carbonio; e sebbene antichi chimici avessero cercato provare che, alla temperatura a cui formasi il ferro, una simile combinazione non potrebbe sussistere, tale opinione venne per altro adottata. Si riguardò, come un fatto favorevole alla esistenza d'un simile composto, il rigonfiamento che sembra provare la ghisa durante l'affinamento, fenomeno da noi attribuito all'ossidazione del carbonio contenuto nel ferro a scapito dell'ossigeno delle scorie mescolate col metallo. Se ottiensi meno gas idrogeno quando si discioglie la ghisa negli acidi, di quando vi si discioglie lo stesso peso di ferro in barre; ciò da un lato deriva perchè la ghisa contiene del carbo-

nio, che diminuisce altrettanto la quantità di ferro da disciogliersi; dall'altro, perchè il carbonio della ghisa si combina coll'idrogeno; donde risulta un olio volatile che segue il gas idrogeno e si condensa nell'acqua del recipiente, nonchè il gas carburo d'idrogeno, per cui il gas idrogeno è ridotto alla metà del volume che occuperebbe se fosse allo stato di gas idrogeno puro. Ho analizzato accuratamente una specie di ghisa manganesifera di Lekebergslag, e l'ho trovata composta di 91,53 parti di ferro, 4,57 di manganese e 3,9 di carbonio. Non ci ebbe adunque perdita alcuna, la quale si avrebbe potuto attribuire alla esistenza dell'ossigeno.

Inoltre la ghisa contiene sempre un po' di silicio, talvolta del magnesio ed assai spesso del manganese, del cromo o del fosforo, Quando la si discioglie nell'acido idroclorico o solforico allungato. svolgesi un gas idrogeno fetido: se si fa passare questo gas attraverso un fiasco riempito d'alcoole, questo acquista lo stesso odore, e diviene latteo quando in seguito lo si diluisce d'acqua. Questo intorbidamento proviene da un olio volatile che risulta dalla combinazione del carbonio contenuto nella ghisa con una quantità determinata dell'idrogeno e dell'ossigeno dell'acqua, e che deponesi in parte sulla interna parete del tubo che conduce il gas; di guisa che quando vi si versa dell'acqua, questa cola come farebbe sul vetro ricoperto di grascia. Disciogliendo la ghisa nell'acido solforico allungato, rimane una massa carbonosa che, ricevuta sopra un feltro, somiglia alla grascia, e contiene una certa quantità dell'olio volatile e fetido onde io parlai. Questa massa è formata di carbonio e d'acido silicico, e quando il ferro conteneva del fosforo, se ne ritrova una parte in tal residuo combinata col ferro. E' osservabile che l'acido idroclorico fornisce un residuo men carbonoso e men d'olio; così che il residuo, in luogo d'esser nero, come quello che lascia l'acido solforico, è grigio e talvolta bianco. Se si discioglie la ghisa nell'acido nitrico o nell'acqua regia, svolgesi del gas ossido nitrico e un poco d'acido carbonico, e si depongono piccole

pagliette cristalline nerè e dotate dello splendore metallico: questi cristalli sono piombaggine, e discioglionsi in una nuova quantità di acido. La precipitazione di queste pagliette prova, che nella massa di ghisa che è allo stato di fusione, si separa, durante la solidificazione, una combinazione cristallizzata di carbonio e di ferro, che trovasi probabilmente disciolta ed uniformemente ripartita nella massa, mentre è elevata la temperatura di questa. Tale composizione essendo stata completàmente disciolta, rimane una polvere d'un bruno carico solubile in piccola quantità nell' acqua bollente, cui colorisce in bruno giallastro, e donde precipitasi col raffreddamento. È insolubile negli acidi, ma viene disciolta dagli alcali caustici, e forma con essi un liquore opaco, di color brunò quasi nero, e donde gli acidi la precipitano, senza ch' essa venga alterata. Seccata ed accesa in un punto, brucia come l'esca, e fornisce una cenere rossastra. Infine, questa polvere ha tutti i caratteri della *materia estrattiva* che incontrasi nella terra vegetale, ed è una delle ultime sostanze in cui si risolvono i corpi organici durante la putrefazione. È osservabile che quando la ghisa contiene del magnesio, non se ne trova quasi nulla nella dissoluzione, e la maggior parte entra, come principio costituente, in questa materia vegetale artificiale; calcinando quest' ultima, e trattando le ceneri con un acido, discioglie si la magnesia. È evidente che formasi questo corpo si a spese del carbonio contenuto nella ghisa, dell'idrogeno dell'acqua e dell'ossigeno dell'acido nitrico, si impadronendosi del magnesio e del silicio nelle medesime proporzioni sconosciute che quelle in cui questi corpi s'incontrano nella natura organica. Se versasi un alcali nella dissoluzione della ghisa, il licore conserva il suo color giallo anche dopo la precipitazione di tutto il ferro, e questo colore proviene da una proporzione di materia estrattiva disciolta dall' alcali.

Quando non è possibile determinare col metodo indicato la quantità di carbonio che contiene la ghisa, conviene ricorrer alla combustione di questo. La si riduce in polvere fina triturandola in

un mortajo di ferro, e facendo passare la polvere attraverso una tela finissima; introducesi questa polvere in una bolla soffiata sopra un tubo di barometro e la si pesa; dopo si può decomporla con più metodi, per cui è facile determinare la quantità di carbonio esattamente.

1.° Riscaldasi fino al rovente la ghisa contenuta nella bolla, e vi si fa passare lentamente una corrente di gas ossigeno; il ferro trasformasi in ossido ferroso-ferrico e il carbonio in gas acido carbonico; ricevesi quest' ultimo nell'acqua di calce o nell' acqua di barite. Quando più non si forma gas acido carbonico, vale a dire quando il gas ossigeno che svolgesi non intorbida l'acqua di calce, il ferro è ossidato.

2.° Si fa passare attraverso la bolla una corrente di gas cloro secco, riscaldando il metallo fino al rovente oscuro. Sublimasi del cloruro ferrico, che si riceve in una seconda bolla, posta dopo la prima. Quando tutto il ferro si è volatilizzato allo stato di cloruro, non resta che del carbonio, il quale puossi pesare. Il gas cloro deve passare sul cloruro calcico fuso, prima di giungere al ferro; poichè se contiene umidità, una parte del carbonio si ossida a scapito dell'acqua, e formasi dell' acido idroclorico.

3.° Un altro metodo, più facile forse, d' analizzare la ghisa e l'acciaio, consiste a fondere il cloruro argentico in una focaccia che s' introduce in un vase contenente dell'acqua; dopo si mette il pezzo di ferro, che vuolsi sottoporre all'analisi, sul cloruro argentico, e si chiude bene il vase, affine che l' aria non possa penetrarvi. Se aggiungonsi alcune gocce di acido idroclorico liquido, l' operazione progredisce con più rapidità. Il ferro combinasi col cloro del sale argentico e si discioglie, mentre l' argento viene ripristinato. Il carbonio e la piombaggine che conteneva la ghisa, rimangono sulla focaccia d' argento ripristinato, da cui si può separarli assai facilmente. Quando il pezzo di ferro è grosso, l' operazione richiede alcun tempo perchè la decomposizione sia completa. Una parte di fer-

ro puro ne dimanda 5 $\frac{1}{7}$ di cloruro argentico fuso per la sua dissoluzione; ma è necessario adoprar sempre un poco più di cloruro (1).

4.° Riducesi in piccoli pezzi il ferro che si destina all'analisi: si versa dell'acqua su questi pezzi e si aggiunge dell'iodo liquido. L'iodo combinasi col ferro e libera il carbonio; si lava quest'ultimo, dapprincipio coll'acqua, poi con una debole soluzione di potassa, indi coll'acqua, lo si secca nel vuoto e si calcina.

L'acciajo è un ferro contenente meno carbonio della ghisa: esso unisce alla duttilità del ferro la durezza e la fusibilità della ghisa. Per preparare l'acciajo, esistono differenti metodi, che tutti han per oggetto di combinare il ferro purificato con una certa quantità di carbonio, ma che forniscono qualità differenti d'acciajo. Se immergesi, per alcuni istanti, una barra di ferro nella ghisa liquida, questa gli cede del carbonio e lo trasforma in acciajo. Se si tiene qualche tempo la ghisa allo stato di fusione, sotto uno strato di scorie, una certa quantità del carbonio si abbrucia ed ottiensi l'*acciajo greggio*. Quest'acciajo è spesso di cattiva qualità, poichè il metodo con cui si fabbrica non può venire eseguito colla precisione necessaria. Si batte indi l'acciajo greggio in barre strette e sottili, che si riuniscono di 12 in 15, saldandole; poi si riduce la massa in isprangbe strette e quadrate, che sono distinte sotto il nome di *acciaio battuto*. Se pongonsi alternativamente in gran casse ben lutate delle spranghe di buon ferro, specialmente d'una sorta che contenga manganese ed istrati di carbone in polvere, e si espongano per alquanti giorni al rovente bianco, il ferro assorbe il carbonio senza cominciar a fondersi, e, ritraendone le spranghe, esse si trovano del tutto convertite in acciajo. Si comprende, del resto, che una calcinazione troppo prolungata o troppo corta fornisce un acciajo troppo duro o troppo molle, e che la durata dell'operazione ed il gra-

(1) Ho usato vantaggiosamente questo metodo, per esaminar dello stagno e dello zinco impuri. Mentre il metallo puro disciogliesi, si staccano sovente, sotto forma di piccoli cristalli, delle leghe di questo stesso metallo con metalli stranieri.

do di calore sono della maggiore importanza. Quest'acciajo si chiama *acciajo di cementazione*. La sua superficie è spesso coperta d'una quantità di bolle più o meno grandi, che paiono provenire da sostanze gasciformi che il ferro ha scacciato dal carbonio, durante la combinazione. In luogo di cementare il ferro nel carbone in polvere, Macintoth prepara l'acciajo di cementazione riscaldando il metallo in una lenta corrente di gas carburo d'idrogeno, analogo a quello che usasi per l'illuminazione. Con questo metodo il ferro convertesi ben più prontamente in acciajo. Continuando a riscaldare dopo chiusa l'apertura che dà accesso al gas, il carbonio si distribuisce con maggiore uniformità. Il metallo decompone il gas, si impadronisce d'una parte del suo carbonio, e finirebbe col trasformarsi in ghisa se si continuasse l'operazione.

Se si fa fondere l'acciajo di cementazione, che sempre contiene più carbonio all'esterno che all'interno, sotto uno strato di vetro in polvere, ottiensi l'*acciajo fuso*, che è preferibile all'acciajo di cementazione perchè la sua massa è dovunque omogenea, ciocchè la rende più atta alla fabbricazione degli oggetti che esig ono una bella politura.

Sebbene una certa quantità di carbonio sia necessaria alla bontà dell'acciajo, questa condizione però non basta a produrre un acciajo di prima qualità; è mestieri ch'esso contenga, inoltre, del manganese e del fosforo.

Perciò tutti i minerali manganesiferi forniscono un ferro più atto alla fabbricazione dell'acciajo, che quelli i quali non contengono punto di manganese. Egli è anche perciò che aggiungendo del carbone animale, in certe proporzioni (il che è conosciuto da lunghissimo tempo), al carbone di legna che adoprasi per la fabbricazione dell'acciajo, questo è migliore che quando si usò il solo carbone di legna. Vauquelin trovò, coll'analisi di molte specie di acciajo di buona qualità, che esse contenevano del manganese, del fosforo, del silicio e del magnesio, sebbene questi due ultimi ci fossero in quantità piccolissima.

Faraday e Stodart dimostrarono testè, che, aggiungendo all' acciajo una piccolissima quantità di rodio e d' argento, ne diveniva molto migliore, osservazione importantissima per la costruzione degli strumenti da taglio : Berthier riconobbe che il cromo soddisfaceva al medesimo fine. Il rodio è tanto raro che non si può generalmente adottarlo a tal uopo ; ma l' uso dell' argento è tanto più facile, che occorre soltanto un cinquecentesimo del peso dell' acciajo, ciocchè non aumenta considerabilmente il prezzo di quest' ultimo.

Il color dell' acciajo è più chiaro di quello del ferro: il suo peso specifico è 7, 8 a 7, 9. Al calore rovente, non può venire trattato sì facilmente che il ferro, ed occorre molta precauzione per batterlo a colpi di martello. Se contiene troppo carbonio, rompesi in piccoli pezzi quando lo si sottomette all' azione del martello. È più facile a spezzarsi del ferro, e la sua spezzatura non è scabrosa ed ineguale come quella del ferro ; è più liscia, granellosa e d' un colore più chiaro.

Quando l' acciajo, riscaldato al rovente, viene raffeddato tutto a un tratto, per esempio immergendolo nell' acqua fredda, diviene duro, e si rompe allorchè si cerca piegarlo. Non viene attaccato dalla lima e raschia il vetro. Durante quest' operazione, conosciuta sotto il nome di *tempera*, la superficie dell' acciajo divien netta, e le battiture che vi si trovassero aderenti, se ne distaccano ; il ferro che, del resto, non aumenta di durezza trattandolo nella stessa guisa, non offre questo fenomeno. Se si riscalda l' acciajo temperato, e lo si lasci raffreddar lentamente, perde la sua durezza in proporzione della temperatura a cui fu elevato. Un coltello, per esempio, il cui filo è troppo duro, si addolcisce, quando si immerge in un pane, uscente dal forno, e lo ci si lasci raffreddare. Per proporzionare la durezza dell' acciajo a' differenti usi ai quali destinasi, si netta e si liscia la sua superficie dopo la tempera, indi riscaldasi, traendo norma della durezza dai colori che acquista. Questi colori provengono, propriamente parlando, dalla formazione d' una sottile pellicola d' ossido, che riflette i colori dell' iride. Dopo tale ossidazione l' acciajo diviene da principio di un giallo paglia, indi

passa al giallo dorato, seminato di tracce purpuree: indi al porpora, al violetto ed infine all' azzurro ; al calore rovente cessa ogni colorazione, e formasi alla sua superficie una densa crosta d' ossido nero. Questi colori servono di guida all' operajo, e gli insegnano a qual momento l' acciajo debba ritrarsi dal fuoco, per raffreddarlo nell' acqua o nella grascia. Tale operazione è conosciuta sotto il nome di *ricotto*. La prima tinta gialla conviene alle forbici ed agli strumenti da taglio, che sono destinati a lavorare il ferro; il giallo d' oro e il principio del porpora, per le forbici e gli istrumenti taglienti, co' quali si lavorano metalli men duri; il porpora pe' coltelli ed arnesi destinati alle opere ordinarie; il violetto e l' azzurro per le molle d'orologio, che solo acquistano col ricotto il grado di elasticità che debbono avere. Siccome l' acciajo temperato non possede la tenacità del ferro, saldasi d' ordinario l' acciajo col ferro dolce, e talvolta si acciaja la superficie di differenti oggetti di ferro già costrutti, facendoli roventare, dopo averneli inviluppati di lana o rasura di corno, ritraendoli poscia per temperarli e polirli.

Secondo Gautier, è facile trasformare in acciajo oggetti di ferro già costruiti; bisogna farneli roventare dopo averli già inviluppati di rasura di ghisa polverizzata; secondo esso, la formazione dell' acciajo è allora più pronta, ed avviene ad una temperatura meno elevata che col metodo ordinario.

Alle Indie Orientali si prepara una specie di acciajo che ci giunge da Bombay, ed è chiamata *wootz*. Le sue qualità lo rendono preferibile ad ogni altro acciajo. Faraday ritrovò che il wootz contiene piccola quantità di silicio e alluminio, e insegnò la maniera d' imitarlo. Faraday e Stodart trovarono che quando si prende una ghisa che contenga molto carbonio (quella ond' essi servironsi era stata fusa con nuova quantità di carbone, e conteneva 5, 64 per cento di carbonio), e dopo averla polverizzata e mescolata con allumina pura, la si espone per lungo tempo alla temperatura necessaria per fondere il ferro, l' alluminio si ripristina, ed ottiensi un piccolo bottone bianco, spezzabile

ed a grano fino, che offre colla dissoluzione 6, 4 per cento di allumina. In un assaggio, 70 parti di acciajo di cementazione vennero fuse con 4 parti di questa lega, e in un altro assaggio 6, 7 parti di questa medesima lega con 50 parti di acciajo. Ne' due assaggi, ottennero un regolo che somigliava sotto tutti i rapporti al wootz. Quest'acciajo lascia comparire alcune vene cariche e chiare, quando, dopo averlo battuto alla fucina, si intacca la di lui superficie con acido solforico allungato ; ciò chiamasi *damaschinare*, poichè altra volta le lamine così preparate si fabbricavano principalmente a Damasco. La fusione non distrugge la *damaschinatura*; poichè di nuovo apparisce sotto il martello. Faraday lo attribuisce a ciò , che si formano nell'acciajo indiano de' cristalli che stendonsi per l' azione del martello, senza che i loro contorni si confondano colla massa che li circonda , e vengono poscia resi visibili dall' azione dell'acido solforico diluito. — Per altro Bréant cercò provare che la esistenza dell' alluminio non è indispensabile nell' acciajo damaschinato, ed ottenne, con 100 parti di ferro in barre e 2 di nero fumo calcinato, del buon acciajo fuso, che dopo essere stato battuto alla fucina, si damaschinò per l'azione dell' acido: 100 parti di ghisa grigia, mescolata e fusa con un ossido che era stato preparato calcinando 100 parti di rasura della medesima ghisa, fornirono un simile acciajo. Da lungo tempo s' imita l' acciajo damaschinato in Europa, e si credette che le figure che vi si scorgono fossero composte di ferro e d'acciajo saldato insieme. Si riuniscono, saldandole, delle barre d' acciajo e di ferro dolce torte in ispirale, e si usano per fabbricare lamine di spada, coltelli, ec. Versando un acido alla superficie di quest' acciajo, le parti di ferro puro divengono bianche, mentre quelle d' acciajo sembrano nere, per ragion del carbonio reso libero : la superficie degli oggetti così preparati è coperta di strie nere, ondeggianti, poichè, in tale operazione, il ferro puro e l'acciajo si pongono, l' un dopo l' altro, in istrie ondeggianti. Quanto è maggiore il numero de' pezzi che vi si riunirono, e quanto più gli si distesero, tanto più le ondulazioni son fine e fitte, e reciprocamente.

Mashet, inglese, cercò determinare le proporzioni di carbonio che entrano in questi diversi carburi di ferro; e, dietro i suoi assaggi, lo acciajo fuso duttile contiene 0,012 parti di carbonio, l'acciajo fuso ordinario 0,01; l' acciajo duro 0,011; l'acciajo spezzabile 0,02; la ghisa bianca 0,04, la ghisa screziata 0,005 e la ghisa nera 0,067.

Boruro di ferro. Il ferro non sembra unirsi che difficilmente al boro, almeno in quantità considerevole. C. Descotils e L. Gmelin pretendono che, facendo fondere un miscuglio di ferro, d'acido borico e di carbone, il ferro si combini col boro, acquisti un colore più bianco e conservi la sua duttilità. Ma Arfvedson non potè ottenere questo boruro, trattando il borato ferrico, al fuoco di fucina, colla polvere di carbone. Avendo egli fatto roventare il borato ferrico in una corrente di gas idrogeno, il sale si trasformò in una massa bianca, metallica, che si discioglieva negli acidi con isviluppo di gas idrogeno, e produzione di acido borico e d' ossido ferroso; ma facendola bollire nell' acqua, questa si caricò d' acido borico, e rimase del ferro metallico puro. Però Lassaigne assicura aver ottenuto il boruro di ferro in simili circostanze. Precipitò del solfato ferrico neutro con una dissoluzione di borace, compresse il precipitato per isbarazzarlo dal liquido, e ne fece un cilindro, cui seccò ed espo se in una corrente di gas idrogeno al calore del rovente bianco. Il colore di questo boruro era d' un bianco argentino; la sua spezzatura avea il colore e il brillante dell'argento; l' acido solforico e l'acido idroclorico non lo disciogli evano che con difficoltà, poichè il boro reso libero opponevasi alla loro azione progressiva. Ma Lassaigne non trattò questo boruro di ferro coll' acqua bollente, come Arfvedson avea fatto pel suo. Secondo Lassaigne, questo è formato di 77,40 parti di ferro e 22,57 di boro; ma tali proporzioni non si accordano per nulla colle quantità relative di ferro e di boro contenute nel borato ferrico precipitato e ripristinato.

Il ferro combinasi facilmente col silicio, quando si fa fondere l' acido silicico colla limaglia di ferro ed il carbone in polvere. La combinazione è spezzabile o duttile, secondo la quantità di carbonio ch' es-

sa contiene. Il silicio sembra non nuocere alla duttilità del ferro, e la lega non si altera punto all' aria quando la quantità del primo non eccede cinque a sei per cento. Ho posseduto del siliciuro di ferro che dava diecinove per cento di acido silicico, dopo essere stato disciolto nell' acido idroclorico; era mollissimo, e lo si poteva a freddo martellare in lamine sottilissime.

Leghe di ferro. Il ferro si allega alla più parte degli altri metalli.

Combinasi mediante il calore col *potassio* e col *sodio*, e fondesi allora con maggior facilità del ferro puro, specialmente quand' esso è in contatto coll' aria. La lega viene decomposta dall' aria e dall' acqua.

Secondo Stromeyer, è facile ottenere una combinazione di ferro e di *glicio*, quando si fa fondere un miscuglio di glicina, di carbone in polvere e di limaglia di ferro.

Usando un simile metodo, io non potei pervenire a produrre una lega ben distinta di ferro e di *calcio*, mentre, operando sul *magnesio*, ottenni più sensibili indizi di combinazione.

Vedemmo, da quanto precede, che il ferro combinasi coll' *alluminio*.

Il ferro facilmente combinasi col *selenio*, quando si fanno passare de' vapori di selenio sul ferro riscaldato al rovente: quest' ultimo metallo s' infiamma e continua ad arroventarsi finchè assorba selenio. Il seleniuro di ferro, così ottenuto, è d' un grigio carico, traente al giallo, e gode dello splendore metallico. È duro, spezzabile ed a spezzatura granellosa. Riscaldato al cannello, abbandona del selenio, e fondesi dopo alcun tempo in un globulo nero, di spezzatura vetrosa. Il seleniuro di ferro disciogliesi nell' acido idroclorico, con isviluppo di gas selenido idrico. Se lo si riduce in polvere, vi si aggiunga del selenio e si riscaldi il miscuglio finchè l' eccesso di selenio sia distillato, ottiensi un seleniuro di ferro, il quale contiene una maggior proporzione di selenio, che non è più solubile nell'acido idroclorico, e che abbandona il selenio quando lo si espone ad un forte calore.

Il ferro combinasi, colla fusione, all' *arsenico*; la lega è spezzabi-

le, e quando si usò una certa quantità d'arsenico, il ferro perde la sua virtù magnetica. Cento parti di limaglia di ferro che si facciano roventare in una storta con 200 parti di arsenico, ne ritengono 136 di quest' ultimo senza fondersi. Una piccola quantità d' arsenico rende il ferro spezzabile a freddo.

Incontrasi nel regno minerale una combinazione di solfuro e d'arseniuro di ferro, che ricevette il nome di *misspikel*. È bianco, dotato di splendore metallico ed ordinariamente cristallizzato in prismi o in ottaedri allungati. Il ferro ci è ugualmente diviso fra il solfo e l' arsenico, che, trasformati in acidi, produrrebbero, ciascun da sè solo, un sal neutro coll' ossido ferroso che tutto il ferro potrebbe formare. Se si riscalda il misspikel, in vasi distillatorii, fino al rovente, ottiensi un po' di solfuro d' arsenico, poi dell' arsenico metallico ed infine rimane del solfuro ferroso interamente scevro d' arsenico.

Il ferro si unisce al cromo; incontrasi spesso quest' ultimo metallo nel ferro fabbricato co' minerali cromiferi, ma si può separarne una gran parte coll'affinamento. Berthier tentò di allegare, colla fusione, il cromo all' acciajo. Mescolò dieci parti di ferro cromato naturale con sei di battiture di ferro, e dieci di vetro scevro di metallo, e facendo fondere il miscuglio in un crogiuolo intonacato, al calore che d' ordinario si usa negli assaggi delle miniere di ferro, ottenne sette parti di cromuro di ferro sotto forma di un regolo fuso. Combinò poscia questa lega coll'acciajo in tali proporzioni, che l'acciajo contenesse uno, ad uno e mezzo per cento di cromo. Questo acciajo parve esser ottimo; come l'acciajo indiano, esso si damaschinò quando, pulitane la superficie, lo si trattò coll' acido solforico indebolito. Berthier pensa che l' uso di quest' acciajo sarebbe di gran vantaggio per la fabbricazione delle lamine di sciabla e degli strumenti da taglio.

Il ferro combinasi agevolmente col *molibdeno*. A parti eguali questa lega è fusibile al cannello, dura e spezzabile; la sua spezzatura è granellosa, il suo colore di un grigio azzurrastro. Una parte di ferro e due di molibdeno formano una combinazione di un grigio chiaro, infusibile

al cannello, attraibile dalla calamita cruda, e la cui spezzatura è a grano fino.

Il ferro si unisce pure al *tunsteno*. La lega è di un bruno chiaro, dura, rude al tatto e spezzabile; la sua spezzatura è fitta.

Si può combinare il ferro coll' *antimonio*; ma, operando in vasi aperti, quest' ultimo si volatilizza; la combinazione è bianca, dura, spezzabile e d' un peso specifico inferiore alla densità media de' due metalli. L'antimonio sembra contribuire, più d' ogni altro metallo, a privare il ferro delle sue proprietà magnetiche.

La combinazione del ferro col *telluro* non venne per anco esaminata.

Il ferro facilmente si allega al *tantalo*, quando si fa fondere dell'acido tantalico, con limaglia di ferro, in un crogiuolo di carburo; la lega è sì dura, che raschia il vetro. Non è punto duttile, è difficilissima a spezzarsi, e fornisce una polvere d' un bruno carico. Gli acidi la disciolgono, lasciando il tantalo metallico allo stato polveroso.

Il ferro non sembra essere suscettivo di combinarsi col *titano*. In molti assaggi che Faraday e Stodart tentarono per ripristinare il titanato ferrico colla polvere di carbone, o l'acido titanico mescolato con ferro o carbone, il regolo fuso non offrì loro il minimo vestigio di titano. Vauquelin ed Hech ottennero una massa infusibile di un grigio chiaro, disseminata di punti metallici gialli, e ch'essi riguardarono come una combinazione di ferro e di titano.

Il ferro duttile, la ghisa e l'acciajo si combinano facilmente coll'*oro*. Una lega di 11 parti di oro e d' una parte di ferro è d' un giallo grigio quasi bianco. È moltissimo duttile; il suo peso specifico è di 16,885, vale a dire inferiore alla densità media de'due metalli prima della loro riunione. Secondo i calcoli di Hatchett, 1000 parti in volume, prima della fusione, ne danno 1014,7 dopo tale operazione. Una lega di tre parti di ferro ed una parte d'oro ha il colore dell'argento, ed è attraibile dalla calamita. I lavori dilicati di acciajo possono venire saldati coll' oro.

Il ferro e l' acciajo si uniscono facilmente al platino con cui si fan

fondere. A parti eguali formano, secondo Faraday e Stodart, una lega che è suscettiva d' una bella politura, e la quale non si offusca all' aria. Il colore di questo composto lo rende assai atto alla fabbricazione degli specchi. Il suo peso specifico è di 9,862. Quattro parti e mezza di platino ed una di acciajo forniscono una lega duttile, il cui peso specifico è 15,88. Otto parti di acciajo ed una di platino producono pure un composto duttile, ma la cui superficie diviene damaschinata quando la si pulisce. Una parte e mezza di platino per cento di acciajo sembra aumentare le qualità di quest' ultimo. Le leghe di platino e di acciajo sono inalterabili all' aria. Il platino ed il ferro si possono unire saldandoli. Faraday e Stodart riunirono con questo metodo i fili dei due metalli ed ottennero una bella damaschinatura, trattandoli poscia come acciajo damaschinato.

Il ferro e l'acciajo si allegano al *rodio* e all'*iridio*. Faraday e Stodart ritrovarono, che fondendo dell'acciajo fuso con una a due parti per cento di rodio, quest'acciajo diviene molto più duro del migliore vvootz, e conserva la sua tenacità. Sembra dunque che questa combinazione sia il migliore acciajo che si possa impiegare per la costruzione degli strumenti da taglio.

Il ferro e l'acciajo si combinano facilmente coll' *argento*, allorchè si fa fondere un miscuglio de' due metalli; ma essi si separano durante la solidificazione, e, per una sorta di liquazione, de' globuli d' argento escono tutto intorno alla superficie della lega. Martellando questa combinazione e immergendola poscia nell' acido solforico diluito, si vede ch' essa consiste in un tessuto di fili d'acciajo e d' argento posti gli uni allato degli altri, che offre un aspetto particolare. Anche quando la quantità d'argento non è maggiore di $\frac{1}{400}$ del peso del ferro, si comprende che quest' ultimo non si ritrova allo stato di combinazione coll'argento. La massa si irrugginisce prontamente all'aria, ciocchè sembra dipendere da una azione elettrica fra i due metalli che vi si trovano separati. Se si mesce l' acciajo fuso con $\frac{1}{500}$ del suo peso d'argento, si ottiene, dopo la fusione del miscuglio, una combinazione intima, in

cui è impossibile scuoprire un' orma d' argento libero, anche col miglior microscopio. L' acciajo così preparato sorpassa di molto il miglior acciajo fuso e il miglior wootz, e non la cede in nulla all' acciajo che contiene del rodio. Faraday e Stodart tentarono di combinare l'acciajo coll' argento, ricoprendo il primo di foglie d' argento, e cementandolo poscia; ma l'argento si fonde alla superficie dell' acciajo senza penetrar nell'interno.

Il ferro e il *mercurio* non si uniscono direttamente. L' aggiunta di un metallo straniero favorisce l' amalgamazione. Se s'immerge del ferro bene snettato in un amalgama di potassio, la superficie del ferro si amalgama fortissimamente, e l' amalgama vi rimane aderente finchè contiene potassio; ma se lo s'immerge nell'acqua che toglie il metallo alcalino, il mercurio si separa, e la superficie del ferro ricomparisce polita come per lo innanzi. Si ottiene un amalgama di ferro e di stagno, facendo digerire il ferro stagnato nel mercurio bollente fino che il ferro abbia perduto la sua coesione, e la massa sia divenuta omogenea dovunque. E' d'un bianco argentino, tenace, quasi duttile ed attraibile dalla calamita. Un altro metodo per ottenere un amalgama di ferro consiste nel macinare dapprima a secco, poi con acqua, un miscuglio di limaglia di ferro, di allume e di mercurio. Si è pure prescritto di preparare un amalgama a parti eguali di zinco e di mercurio, macinarlo con metà del suo peso di limaglia di ferro pura, ed aggiungere al miscuglio, dopo alcun tempo, del cloruro ferrico per estrarre lo zinco: la massa si tritura molte volte di seguito con nuove dosi di cloruro, dopo di che la si ammucchia in un crogiuolo, la si cuopre di sego, e la si riscalda fino a che il sego sia trasformato in carbone. L'amalgama è duro come l' antimonio ed a spezzatura granellosa; non irrugginisce punto, nè esercita alcun'azione sulla calamita.

E' difficilissimo allegare il ferro col *rame;* la combinazione è grigia, duttile e spezzabile a freddo. Si pretende che una moneta di rame, gettata in un alto fornello, basti per render cattiva tutta la ghisa proveniente da una operazione. Questa combinazione è magnetica, anche

quando non contiene che un decimo di ferro. Secondo Levasseur, il ferro contenente del rame ha più tenacità che ogni altro, e non diviene spezzabile che fra il rosso bruno ed il rosso carico; sopra e sotto questa temperatura si lascia benissimo battere alla fucina.

Il *bismuto* non si combina che difficilmente col ferro; una piccolissima quantità di quest' ultimo basta per renderlo magnetico.

Se si fa fondere un miscuglio di ferro e di stagno, si ottengono, secondo Bergmann, due strati separati, costituenti ciascuno una lega particolare; una di queste leghe contiene, in una parte di ferro, 21 parti di stagno; è duttile, un po' più dura dello stagno e d'un colore un po' più carico di questo; mentre l'altra, formata di due parti di ferro ed uno di stagno, è un po' duttile e tanto dura che non si può scalfir col coltello. Il lamierino ricoperto di stagno porta il nome di *latta*, e serve ad usi infiniti. Per istagnare i fogli di lamierino s' immergono nell' acido solforico allungato, che discioglie la pellicola di ossido; si strofinano indi con sabbia, e s' immergono prima in sevo fuso, poi nello stagno fuso sotto uno strato di sevo. Tutta la massa del ferro si penetra allora di stagno, in guisa che, ritraendo i foglietti, dopo alcun tempo, ne vengon essi impregnati da parte a parte. Rimane alla lor superficie un leggero strato di stagno, che cuopre il ferro; più lo stagno impiegato fu puro, e più del pari è liscia la superficie. In Inghilterra si adopera a quest'uopo lo stagno *graintin* (V. stagno), ma, in altri paesi, s' impiega lo stagno ordinario, che offre una stagnatura inegualissima e niente polita, in guisa che, per render liscia la superficie della latta, è necessario batterla con un martello pulito. Un francese detto Alard scoperse, è qualche anno, un metodo per render cristallina la superficie della latta; chiamò *moirè metallico* la latta così preparata. Per ottenere questo *moirè* riscaldasi il foglio di latta fino che lo stagno sia fuso alla sua superficie, poi lo si raffredda, gettando l' acqua sull' altra faccia. Lo stagno acquista allora, solidificandosi, la forma di ramificazioni cristalline, simili a quelle che formansi di verno sui vetri delle finestre; ma questa cristallizzazione non è visibile tosto,

poichè si trova coperta dalla pellicola del metallo che si è solidificata da prima. Più è pronto il raffreddamento, più le ramificazioni son piccole, a talchè dipende interamente dalla volontà del fabbricatore renderle più o meno grandi variando la temperatura dell'acqua che adopra a raffreddare la latta. Se si riscalda il foglio sopra un punto, quanto basta perchè lo stagno si fonda, partendo da questo punto verso la periferia formasi una stella cristallina avente questo punto per centro. Si possono, mediante un ferro da saldare immollato nello stagno fuso, disegnare sul rovescio del foglio lettere o figure che divengono visibili sull'altra faccia. Si cuopre di resina la parte su che si vuol disegnare; e occorre che il ferro da saldare sia caldo abbastanza per fondere lo stagno su cui lo si pone. Per rendere poi visibile la cristallizzazione, si spalma la parte opposta d'un miscuglio di acido idroclorico e di acido nitrico, che non deve esser concentratissimo, perchè tutta la stagnatura verrebbe disciolta. Quando i cristalli appajono di uno splendore bastante, s' immerge il foglio nell'acqua pura, e vi si passa poscia a più riprese un po' di lisciva di potassa caustica affine di toglierre la pellicola d'ossido stagnico, che l'acqua spesso precipita dall'acido; dopo di che nettasi il foglio con acqua pura. Per conservar lo splendore di questi cristalli è d'uopo ricoprire la latta d'una vernice trasparente. In tale operazione l'acido non discioglie in principio che lo strato non cristallino, poichè le parti che rapidamente cristallizzarono ed in una guisa irregolare, vengono disciolte più prestamente da tutti i dissolventi, di quelle che sono allo stato di cristalli regolari. Ogni acido suscettivo di discioglier lo stagno, produrrà queste cristallizzazioni introducendovi la latta; ma è sempre necessario che quest' acido sia molto diluito. Però il metodo indicato è più sicuro. Dietro gli assaggi di Wagenmann, lo stagno ha una tendenza particolare alla cristallizzazione, quando contiene $\frac{1}{500}$ d' argento o $\frac{1}{200}$ di rame. Risulta da quanto già dissi, relativamente alla differenza che esiste fra la latta inglese e quella degli altri paesi, che solo la prima è propria alla preparazione di un bel *moirè*; quest'è ciò che l'esperienza ha dimostrato.

Il ferro combinasi difficilmente col *piombo*. Se si fa fondere un miscuglio de' due metalli, si ottengono, dietro gli esperimenti di Guyton, due strati separati; il superiore è ferro, contenente un po' di piombo, mentre l' inferiore è piombo che contiene un po' di ferro. Muschembroeck annunziò di essere pervenuto a combinare colla fusione 400 parti di ferro con 134 di piombo, ed assicura che il peso specifico d'una lega di 10 parti di ferro ed 1 parte di piombo, non è che di 4, 25.

Non si potrebbe allegare il ferro allo *zinco*, poichè quest' ultimo si volatilizza avanti che il primo entri in fusione. Ma, secondo Malouin, la latta può venir ricoperta e impregnata di zinco, quando la si tiene alcun tempo in un vase riempito di zinco fuso. Dietro gli sperimenti di Hollunder, si ottiene una massa metallica bianca e spezzabile, facendo roventare alcun tempo un miscuglio di ghisa pestata e di zinco in un vase ermeticamente chiuso.

Il ferro si unisce facilmente al *nichelio*. Questa lega s' incontra allo stato nativo nelle pietre meteoriche nelle quali il ferro contiene da 3 fino a 10 per cento di nichelio (1). Il ferro meteorico che Pallas scuoprì in Siberia, sembra contenere le stesse proporzioni di nichelio. Facendo leggermente roventare una simile lega di ferro e nichelio si veggono comparire delle figure cristalline alla superficie; e se si fa azzurrare la superficie polita, vi compajono dei disegni gialli, che offrono d' ordinario un aspetto leggiadrissimo; queste combinazioni si possono imitare coll' arte. Son duttili, ma quando il nichelio ci entra per quasi un decimo, cominciano a perdere la loro duttilità; s' irrugginiscono meno facilmente del ferro. Se, al contrario, si fonde il nichelio coll' acciajo, ottiensi, a detta di Faraday e Stodart, una lega che ha molta tendenza a cuoprirsi di ruggine.

(1) In generale, si calcola troppo poca la quantità di nichelio, poichè si usa l' ammoniaca per separare l' ossido nichelico dall' ossido ferrico, e quest' alcali, come dissi all' articolo del nichelio, lascia, senza disciorlo, un' assai grande quantità di ossido nichelico, combinato coll' ossido ferrico.

Il ferro, colla fusione, combinasi al cobalto. La lega è dura e magnetica. Non si conosce l'influenza ch' esercitano diverse proporzioni di cobalto sulla duttilità del ferro.

Il ferro è un metallo quasi indispensabile per la sua utilità in diversi lavori e nelle arti. I suoi usi, sotto forma metallica, sono generalmente conosciuti. Allo stato di ossido e di sale, ha diversi usi economici e tecnici, e nelle arti serve per tingere, nella pittura, ec. In medicina è un potente astringente e tonico, che si applica con buon esito sì all' esterno che nell' interno: l' idrato ed i sali ferrici sono più efficaci dell' ossido e de' sali ferrosi, come l' esperienza mostra assai generalmente. La virtù tonica ed eccitante delle preparazioni di ferro le rende nocevoli a quelli che sono attaccati da mali cronici, la cui cagione è l'infiammamento di un organo qualunque, con suppurazione abituale, od anche senza, per esempio, ne'primi periodi della tisi polmonare, in certe specie d' emorroidi, ec. Ma l' esperienza insegnò che questi effetti nocivi dell'ossido ferrico vengono corretti coll' aggiunta d' una dose moderata di alcali, senza che la sua proprietà tonica ne sia molto diminuita.

19. *Del manganese.*

Trovasi questo metallo, in quantità considerevoli, in un gran numero di minerali, fra' quali quello che si usa per la preparazione del gas ossigeno è uno de' più ricchi. Se ne trova pure nelle materie organiche. Fourcroy e Vauquelin lo trovarono nelle ossa, e incontrasi di sovente nelle ceneri delle piante.

Il minerale, che d'ordinario distinguesi sotto il nome di manganese, è conosciuto da lungo tempo, ma la sua composizione rimase celata fino a'giorni di Scheele. Quest'ultimo la descrisse nelle Transazioni dell' Accademia delle scienze di Stocolma, anno 1774, come una terra particolare, che, per uniformarsi al linguaggio del tempo, combinavasi in differenti proporzioni col combustibile. J.

G. Gahn provò poscia che questa terra poteva essere ridotta in un metallo ch' egli chiamò *magnesio*, poichè in latino il manganese era distinto sotto il nome di *magnesia nigra*. Più tardi si temette che questo nome si confondesse con quello di *magnesia*, e lo si chiamò *manganesium*, in italiano manganese. I chimici allemanni lo chiamano manganico, il nome di manganèsio avendo troppe relazioni con quello del radicale metallico della magnesia, il magnesio.

Il manganese è uno dei metalli che ritengono l' ossigeno con maggior forza. Secondo Gahn, si può operarne la ripristinazione, mediante il carbone, in un crogiuolo intonacato di carbone e lutato. Esige, per ripristinarsi, un calore intensissimo e sempre continuo, sostenuto per un'ora e mezzo dal soffio d'un mantice. Egli è uno de' metalli più refrattarj, a talchè è difficile averlo allo stato di un bottone fuso un po' grande. John dà, per ottenerlo, il seguente metodo. Calcinasi il carbonato manganeoso in un vase ben chiuso, si mesce l' ossido manganeoso che rimane con dell' olio, e si calcina la massa in un crogiuolo coperto, in guisa di trasformare l' olio in carbonio. Si ripete quest' opera più volte, si tritura la massa carbonosa, e se ne fa una pasta solida impetrendola con olio. Questa pasta introducesi in un crogiuolo intonacato, e lo spazio rimasto vuoto viene riempito di polvere di carbone. Riscaldasi allora il crogiuolo per una mezz' ora, affine di seccare la massa e decompor l' olio, dopo di che lo si luta e lo si espone, per un' ora e mezzo, al calor più violento che possa sopportare il crogiuolo. Ottiensi così un bottone di manganese fuso, che è però ben lontano dall' essere puro, poichè contiene del carbonio e del silicio, proveniente dalla cenere del carbone. John raccomanda di rifonderlo in un crogiuolo di carbone con borace, operazione durante la quale il metallo viene pochissimo ossidato. Diventa così più fusibile, acquista più splendore, e trovasi talmente privato di carbone, che non lascia nulla di polvere nera quando lo si discioglie negli acidi; ma è possibile che il carbonio venga sostituito da una piccola quantità di boro.

Il manganese ha un colore argentino tendente al grigio e simile a quello della ghisa dura. Spande, all' aria umida o quando si tocca co' diti umidi, un odore disaggradevole simile a quello che esala la ghisa quando la si discioglie nell' acido solforico allungato: i diti rimangono lungo tempo impregnati di quest' odore. Ha un debole splendore metallico ed una spezzatura a grano fino: fuso col borace, acquista maggior lucidezza ed una tessitura cristallina. È men duro della ghisa, attaccabile dalla lima e spezzabile; triturandolo, si perviene a ridurlo in una polvere d' un grigio ferreo, dotata della lucidezza metallica. Il suo peso specifico è di 8, 013 ; non viene attratto dalla calamita, ma piccolissima quantità di ferro è bastante per renderlo magnetico.

Il manganese si ravvicina assai, nelle sue proprietà, ai radicali metallici degli alcali, sì per la sua possente affinità per l' ossigeno, sì per la natura degli ossidi suoi. Serve dunque precisamente d' intermezzo fra questi radicali e i metalli propriamente detti. Si ossida sì all' aria libera, che nell' acqua, in guisa che è tanto difficile conservarlo allo stato metallico, come il potassio ed il sodio. Si appanna all' aria, prende un colore giallastro o violetto, e rapidamente convertesi in una polvere nera. Nell'acqua svolge del gas idrogeno; si altera poco nell' alcoole, sebbene finisca, dopo alcun tempo, col ridursi in polvere. Lo si può conservar nel mercurio, ma pare venir in parte disciolto da questo metallo. Siccome soprannuota al mercurio, è necessario tenerlo in un vase rovescio. Però meglio è conservarlo nell' olio di petrolio, o introdurlo in un tubo di vetro, di cui, con una lampana, chiudonsi le due estremità, il più presso che è possibile al metallo. Black raccomanda cuoprirlo con una vernice resinosa senza colore.

Ossidi di manganese. Conosciamo nel manganese cinque gradi di ossidazione, due de' quali son ossidi, il terzo un surossido e i due ultimi acidi. Si era creduto che questo metallo potesse produrre de' sottossidi, l' uno de' quali sarebbe la polvere bruna in cui si

trasforma quando assorbe l'ossigeno dell'aria, e l'altro si formerebbe, dietro le sperienze di John, quando il manganese si ossida sotto l'acqua pura. Però il primo di questi ossidi non è altro che una combinazione dell'ossido manganeoso coll'ossido manganico, analoga all'ossido ferroso-ferrico, e mescolata con pagliette brillanti di carburo di manganese, le quali, versandoci sopra dell'acqua, svolgono lentamente un gas idrogeno, il cui odore è disaggradevole. Se vi si aggiunge, al contrario, acido idroclorico, si ottiene una dissoluzione bruna ch'esala del cloro, mentre le pagliette disciolgonsi svolgendo del gas idrogeno e lasciando un residuo di carbone. Il secondo di questi pretesi sottossidi è di color verde, e conterrebbe, secondo il dato di John, 15 parti di ossigeno in 100 di metallo; riscaldato nel gas acido carbonico, fornirebbe del carbonato manganeoso, mentre una parte dell'acido sarebbe ridotta allo stato di gas ossido carbonico. Le sperienze di John non furono ripetute; ma esistono vari motivi per considerare quest'ossido come ossido manganeoso, il cui colore sembra più chiaro, perchè è più diviso.

1.° *Ossido manganeoso.* Questo principalmente serve di base a'sali di manganese. Secondo Faraday, il metodo più facile per prepararlo consiste in ridurre il surossido naturale puro in polvere fina, dopo avernelo fortemente calcinato, mescerlo con sale ammoniaco in polvere, e riscaldare il miscuglio lentissimamente fino al rovente oscuro. L'ossido manganico viene ripristinato dall' idrogeno dell'ammoniaca, ed il manganese che ne risulta forma del cloruro manganeoso col cloro del sale ammoniaco. Se l'ossido manganico si trova in leggero eccesso, il cloro non si combina con nessuna altra base; dopo il raffreddamento della massa, disciogliesi il cloruro nell'acqua, e se ne precipita la soluzione con un carbonato alcalino. Si può anche preparare il carbonato manganeoso, calcinando il surossido di manganese, ed allungandolo poscia nell'acido solforico concentrato; la massa riscaldasi, e si rappiglia in un sale che si fa roventare per qualche tempo. Si versa dell'acqua sul re-

siduo, e si aggiunge dell'ammoniaca alla dissoluzione salina, fino che più non si precipiti ossido ferrico. Dacchè il liquido è senza colore ed il precipitato diviene bianco, la dissoluzione non contiene più che manganese, il quale precipitasi con un carbonato alcalino. Per ottenere l'ossido manganeoso col carbonato, si calcina questo sale al rosso oscuro, in un vase, attraverso il quale si fa passare una corrente di gas idrogeno durante tutta l'operazione, e fino che l'apparecchio sia raffreddato

L'ossido manganeoso così ottenuto è d'un verde grigiastro più o meno intenso. Assorbe l'ossigeno dell'aria; e quando lo si espone finch'è ancora caldo, s'infiamma, brucia e lascia una polvere d'un bruno carico, ond'io parlerò più sotto. Se versasi della potassa caustica nella dissoluzione dell'ossido manganeoso, ottiensi un precipitato bianco, ch'è un *idrato manganeoso*, e che assorbe al momento l'ossigeno dell'aria e divien bruno: raccolto sopra un feltro e lavato, finisce con trasformarsi in una polvere bruna nerastra, che è un idrato manganico. L'ossido manganeoso ha la stessa proprietà della magnesia e dell'ossido ferroso, quella, cioè, di non venire che in parte precipitato dall'ammoniaca, e di trascinare con sè l'acido silicico, quando lo si precipita in un liquor contenente di quest'acido: quindi ne viene che nell'analisi de'minerali manganesiferi, si ottiene sempre, col manganese, molto acido silicico, che solo si separa dopo avere disciolto il precipitato nell'acido idroclorico, ed evaporata la dissoluzione fino a secchezza.

L'ossido manganeoso è formato di 77,57 parti di manganese e 22,43 d'ossigeno, o di 100 parti del primo e 28,91 del secondo.

2.° *Ossido manganico.* Si ottiene quest'ossido decomponendo il nitrato manganeoso con una leggera calcinazione; è nero o d'un bruno intenso, quando venne precipitato da un liquore, e vi si trova disperso. Lo s'incontra, sebbene di rado, cristallizzato nel regno minerale; i mineralogisti tedeschi gli diedero il nome di *braunit.* Quest'ossido ha poca affinità per gli acidi; ma si discioglie in

alcuni senza provare decomposizione, per esempio, nell'acido idroclorico freddo, e mediante una dolce digestione nell'acido solforico; le dissoluzioni sono di un colore intenso. Ad una temperatura più elevata, gli acidi lo riconducono allo stato di ossido manganeoso. Si unisce all'acqua, e produce una polvere d'un bruno epatico, che, agglomerata in pezzi, è quasi nera. Ottiensi coll'ossidazione dell'idrato manganeoso all'aria; l'idrato manganico s'incontra nel regno minerale talvolta cristallizzato in raggi dilicati o in ottaedri, talaltra in pezzetti brillanti, della durezza della pietra focaia, od in masse poco consistenti e rassomiglianti a' cavoli fiori, talaltra sotto forma terrosa. L'idrato cristallizzato somiglia talmente al surossido di manganese, che i mineralogisti gli hanno confusi l'uno coll'altro fino all'epoca in cui Arfvedson, esaminando un manganese cristallizzato, estremamente bello, proveniente dalle miniere di Undenäs in Vestrogothie, trovò che conteneva, non già il surossido, ma l'ossido manganico combinato coll'acqua. I mineralogisti lo dissero *manganite*. L'idrato manganico non potendo sostituirsi al surossido che in un piccolo numero di casi, è utile avere un metodo che permetta distinguerli l'uno dall'altro; la più sicura prova consiste a ridurli in polvere: il surossido rimane nero, mentre l'idrato puro diviene d'un bruno epatico chiaro. La natura ci offre spesso un miscuglio di questi due corpi. Si riconosce al colore più intenso della polvere, che l'idrato contiene del surossido; d'altro lato, riscaldando quest'ultimo in un tubo di vetro, si vede, per la quantità d'acqua che fornisce, se conteneva idrato. L'idrato manganico ritiene 10 per cento d'acqua, il cui ossigeno è il terzo di quello che trovasi nell'ossido. Il borace e il fosfato ammonico-sodico disciolgono, al cannello, l'ossido manganico; ed il vetro che ottiensi e che è colorito in rosso od in violetto, secondo che contiene più o meno d'ossido, conserva questa tinta sin tanto che lo si tiene nella fiamma esterna. Nella fiamma interna, al contrario, si scolorisce, poichè l'ossido manganico è ripristinato allo stato d'os-

sido manganeoso; ma gli si può rendere il colore riscaldandolo lungo tempo nella fiamma esterna, in cui l'ossido riprende l'ossigeno da lui abbandonato.

L'ossido manganico è composto di 69, 75 parti di metallo e 30, 25 d'ossigeno, ossia 100 del primo e 43, 37 del secondo.

I due ossidi precedenti, come quelli di ferro, combinansi l'uno coll'altro; d'onde risulta una combinazione che noi diremo ossido *manganeoso-manganico*, e che ha origine ogni qual volta riscaldasi fortemente un ossido qualunque di manganese. Questo doppio ossido è di un color bruno epatico; è impossibile distinguerlo al semplice aspetto dall'idrato manganico, quando questo è ridotto in polvere fina. Lo si trova nel regno minerale, e i mineralogisti lo distinguono sotto il nome di *ahusmannite*. D'ordinario lo si ottiene, sì calcinando l'idrato manganico fino al rovente bianco, operazione in cui da principio abbandona dell'acqua, poi del gas ossigeno; sì facendo roventare il carbonato manganeoso in vasi aperti. Versandolo sopra un acido allungato, specialmente l'acido nitrico, trasformasi in ossido manganeoso, che si discioglie, e, come farò vedere più lungi, in idrato di surossido che rimane. I chimici credettero molto tempo che questa combinazione consistesse in ossido manganico, e che l'idrato manganico fosse del surossido di manganese preparato per via umida, finchè Arfvedson fece vedere ch'esso è composto d'ossidi manganico e manganeoso in una tal proporzione, che il primo contiene tre volte più d'ossigeno che l'ultimo. Rinchiude 27, 25 per cento d'ossigeno, vale a dire è composto di quasi 69 parti d'ossido manganico e 31 d'ossido manganeoso. Probabilmente da quest'ossido proviene il colore d'amatista, che il manganese comunica a talun de' suoi sali, all'acido silicico nell'amatista, ed al vetro che ha questa tinta.

3.° *Surossido di manganese* (manganese). Calcinando, in vasi chiusi, quest'ossido distinto dai mineralogisti sotto il nome di *pirolusite*, si ottiene d'ordinario il gas ossigeno. In tale operazione il surossido convertesi in ossido manganico, o, quando il fuoco è più forte,

in ossido manganeoso-manganico. Quale trovasi in natura, è d' un grigio d' acciaio, dotato di splendore metallico e cristallizzato in aghetti riuniti in una massa compatta pesante. Talvolta incontrasi allo stato di purezza, ma più spesso è mescolato con altri minerali, quali lo spatofluore, l'idrato manganico, l'idrato ferrico, il quarzo ed altri. Allora fornisce, quando lo si riscalda, una quantità d'acqua assai considerabile; ma più il surossido è puro, meno fornisce d' acqua colla calcinazione (1).

Il surossido di manganese offre, sotto il rapporto elettrochimico, una proprietà osservabilissima, quella, cioè, di condurre l'elettricità, e caricarsi, ad un altissimo grado, della elettricità negativa, quando si mette a contatto con altri metalli; e siccome il manganese è un di quelli che prendono la carica positiva la più forte, messi che sieno in contatto con altri metalli meno combustibili di essi, il suo surossido non la cede nulla all' argento ed all' oro, relativamente alla proprietà di caricarsi d' elettricità inversa (2). Tutti i surossidi avendo probabilmente le stesse proprietà elettriche, da ciò vediamo come i rapporti elettrici primitivi vengono cangiati dall' ossigeno. Allo stato metallico son buoni con-

(1) Preparando l' ossigeno ottiensi quasi sempre una certa quantità di gas nitrogeno, che svolgesi prima dell' ossigeno insieme all' acqua. Molti chimici pretendono ciò non avvenga che quando si opera la calcinazione in vasi di gres; ma, benchè io sempre abbia usato vasi di ferro, ottenni costantemente del gas nitrogeno; talvolta raccolsi un' acqua acida, e ad un tratto il gas nitrogeno, che si sviluppava, esalava sensibilmente l' odore del gas ossido nitrico. Ignorasi come questo nitrogeno si trovi nel minerale. Black dice che il manganese che si ossida nell' aria rinchiusa, lascia meno nitrogeno che l' aria non ne conteneva in principio; donde risulterebbe che questo metallo assorbirebbe pur del nitrogeno. Se questa osservazione è ben appoggiata, l' assorbimento di cui si tratta probabilmente cagiona la formazione d' una piccola quantità d' acido nitrico; perciocchè sarebbe contradditorio, con quanto sappiamo al presente degli altri metalli, il supporre che uno di essi si possa combinare col gas nitrogeno. Potrebbesi dunque ammettere, se fosse permesso di sostituire alla osservazione diretta una congettura, che, in vari minerali di manganese, si forma una piccola quantità d'un sottonitrato che si decompone colla calcinazione e fornisce del gas nitrogeno; poichè non pare verisimile che il gas nitrogeno entri nella composizione del surossido di manganese.

(2) I dischi di manganese poco, tuttavolta, convengono per le pile elettriche, essendo porosi, e penetrandoli la umidità contenuta ne' dischi di cartone.

duttori; allo stato di sottossido, continuano ancora ad esserlo fino a un certo punto; allo stato di ossido o di base salificabile, divengono pessimi semi-conduttori; infine, allo stato di surossido, ricuperano la loro facoltà conduttrice; ma allora producono sempre della elettricità negativa nella pila.

Il surossido di manganese è decomposto dagli acidi con isviluppo di gas ossigeno; operando a freddo, trasformasi in ossido manganico; ma col calore abbandona anche più ossigeno, e passa allo stato d'ossido manganeoso, che si unisce agli acidi per formare de' sali manganeosi. Se aggiungonsi delle sostanze vegetali o animali, come lo zucchero, l'acido tartrico o l'acido ossalico ad un miscuglio di surossido di manganese e d'un acido, queste sostanze vengono distrutte dall'ossigeno del surossido, che viene ricondotto allo stato d'ossido manganeoso senza sviluppo d'ossigeno.

Berthier dimostrò che, mettendo a digerire l'ossido manganeoso-manganico nell'acido nitrico concentrato, l'ossido manganeoso disciogliesi lasciando una polvere nera, che è dell'idrato di surossido. Quest'idrato è composto di 95, 5 parti di surossido e di 4, 5 d'acqua, il cui ossigeno è uguale all'ottavo di quello del surossido. Berthier ottenne un altro idrato di surossido, allungando il carbonato manganeoso nell'acqua, esponendo il miscuglio ad una corrente di cloro, e lavando accuratamente la polvere nera che così si produce. Quest'ultimo idrato è formato di 88 parti di surossido e 12 d'acqua, il cui ossigeno è il terzo di quello del surossido. È però molto probabile che in tal caso l'analisi abbia dato un risultamento inesatto, perchè la quantità d'ossigeno, contenuta nell'acqua, avrebbe dovuto essere il quarto di quella del surossido.

Il surossido di manganese è d'un uso frequente in chimica; adoperasi per preparar l'ossigeno, per fabbricare i cloruri, la dissoluzione di cloro onde si servono gl'imbianchitori ec; nelle vetraje lo si usa per togliere al vetro il colore del ferro; mescolato all'acqua, la preserva dalla putrefazione nei viaggi di mare, e si assicura che basta per ciò di porne alcune libbre in ogni botte d'acqua, ec.

Il surossido di manganese contiene, nella stessa quantità di metallo, due volte altrettanto ossigeno che l'ossido manganeoso, vale a dire 100 parti di metallo ne assorbono 57, 82 d' ossigeno per produrlo: onde risulta ch' è formato di 63, 36 parti del primo e 36, 64 del secondo; di quest'ultima quantità d'ossigeno, abbandona nove parti quand'è ridotto colla calcinazione allo stato d'ossido manganico e dodici quando si converte in ossido manganeoso-manganico.

4.° *Acidi del manganese.* Si conosce da lungo tempo un composto che prende origine quando si fa fondere dell' ossido manganico in un vase aperto e ad un dolce calore, con nitro, o con alcali caustico. Questo composto ricevette il nome di *camaléonte minerale,* poichè avviene spesso che la sua dissoluzione, sènza cagioni apparenti, cambi dal verde al violetto, dal violetto al rosso, e finisca con divenire scolorita. Vari chimici occuparonsi di esaminare il camaleonte minerale, senza però giungere a risultati soddisfacenti; infine Chevillot ed Edwards riconobbero, nel 1818, qual fosse la sua natura. Questi chimici trovarono che gli ossidi di manganese non forniscono punto il camaléonte, quando riscaldansi in vase chiuso colla potassa caustica; ma quando sono esposti all'aria, assorbono del gas ossigeno, e producono questo composto. Se v' ha un eccesso di alcali, ottiensi una massa fusa, d' un bel verde-prato, la cui tinta è sì carica, che la più piccola quantità d'ossido manganico basta per colorir l' alcali. Si profittò di tale proprietà dell' ossido manganico, per riconoscere la sua esistenza ne' minerali; a tal uopo si mesce, sopra un foglio di platino, il corpo che vuolsi assaggiare, con un po' di carbonato potassico o sodico, e lo si riscalda al cannello fino a che l' alcali sia fuso; se la materia sottoposta all' esperienza conteneva del manganese, essa è verde. Operando sopra una maggiore quantità d'ossido manganico, la massa che ottiensi è nera in luogo d' esser verde, e forma coll' acqua una dissoluzione di bel color porporino, che coll' evaporazione fornisce de' cristalli porpora. Questi cristalli sono un sal di potassa con uno degli acidi del

manganese. Chevillot ed Edwards, che dimostrarono i primi la esistenza di quest'acido, non pervennero ad isolarlo; ma trovarono che quando si versava dell'acido solforico concentrato sul manganato potassico, si svolgeva un gas porpora, che si condensava in rosse strie sulle pareti del vase, ma si trasformava in pochi istanti in ossido manganeoso-manganico. Forchhammer cercò indi preparare quest' acido, precipitando il nitrato piombico col manganato potassico, e decomponendo il precipitato coll' acido solforico allungato, metodo col quale ottenne effettivamente una piccola quantità di acido manganico disciolto nell' acqua.

Forchhammer credette accorgersi che il manganese formava due acidi, ma non riuscì a porre la loro esistenza fuor di dubbio. Mitscherlich all' opposto vi pervenne, e gli dobbiamo la conoscenza della loro composizione.

1. *Acido manganico.* Quest' acido ha origine quando si calcina il surossido di manganese coll' idrato o col nitrato di potassa, di soda o di barite. Il surossido è decomposto in acido ed in ossido manganici. Per la presenza dell' aria o dell' acido nitrico, formasi una maggior quantità d' acido manganico, poichè queste sostanze cedono dell' ossigeno alla massa che trattasi in seguito coll' acqua per disciorre il manganato alcalino, la cui soluzione è verde. L' acido manganico non potè esser per anco isolato. Dietro le sperienze di Mitscherlich, i manganati sono isomorfi co' solfati e co' cromati, ed il manganese è combinato nell'acido manganico con tre volte altrettanto ossigeno che nell' ossido manganeoso. È composto di 53,552 parti di manganese e 46, 448 di ossigeno, e la sua capacità di saturazione è uguale al terzo della quantità di ossigeno che contiene, vale a dire a 15, 482.

2. *Acido ossimanganico.* Quest' acido si forma quando si cerca di separar l' acido manganico da una base, aggiungendovi un acido più forte. Ottiensi allora un sale a base d'ossido manganeoso, e dell' acido ossimanganico che rimane disciolto nell'acqua, cui comu-

nica un color porpora intensissimo. I sali che forma quest'acido sono isomorfi cogli ossiclorati delle medesime basi, ed il metallo vi è combinato con tre volte e mezza altrettanto ossigeno che nell'ossido manganeoso. La nomenclatura de' due acidi del manganese è appoggiata su quella degli acidi d' una composizione analoga : quindi chiamiamo acido manganico l'acido che corrisponde per la sua composizione agli acidi solforico e cromico, ed acido ossimanganico, l'acido la cui composizione è proporzionale a quella dell' acido ossiclorico. Mitscherlich provò che quest' ultimo è composto di 2 volumi di cloro e 7 volumi di ossigeno, ciocchè stabilisce fra' due elementi un rapporto di 1 : 3, 5, e non di 1 : 3, come dicemmo nel primo volume. L'acido ossimanganico è composto di 42, 7045 parti di metallo, e 50, 2955 di ossigeno. La sua capacità di saturazione è uguale al settimo di questa quantità d' ossigeno, ossia 7, 185.

Le sperienze di Mitscherlich non essendo peranco pubblicate, nulla io saprei dire di positivo intorno la natura di quest'acido. Col metodo di Frommherz, che consiste a decomporre sotto l'acqua il manganato di barite verde, facendoci giungere una corrente di gas acido carbonico, non si ottiene che un ossimanganato di barite con eccesso di acido, da cui la barite può venire precipitata coll'acido solforico. Hunefeld raccomandò di decomporre il manganato baritico coll'acido fosforico, e pretende essere pervenuto con tal mezzo a ottenere dell'acido scevro di fosfato disciolto. In tal caso si devon formare de'fosfati baritico e manganeoso insolubili, mentre l'acido ossimanganico sciogliesi nell'acqua che teneva disciolto l'acido fosforico. In circostanze favorevoli l'acido ossimanganico è volatile. Se versasi dell'acido solforico concentrato sul manganato potassico verde (camaleonte minerale), e si riscaldi il miscuglio fino a 130 gradi, formasi un vapore violetto, ed acido ossimanganico stilla coll'acido solforico. Questi vapori hanno un odore tutto particolare, che trovasi nel gas acido carbonico, il quale si svolge durante la decomposizione del manganato baritico. La dissoluzione

dell'acido ossimanganico nell'acqua è d'un violetto intenso per rifrazione e d'un rosso-carmino carico per riflessione: allungandola con molta acqua, diviene d'un rosso carmino chiaro. La luce decompone a poco a poco l'acido disciolto; il calore produce lo stesso effetto. Se il liquore è allungatissimo, comincia a decomporsi dacchè il calore giunse a + 50 gradi, mentre allo stato concentrato, si può farlo bollire per ore, senza che provi decomposizione notabile. L'acido secco abbandona la sua acqua ad una temperatura non maggiore di + 100 gradi, perde nel tempo stesso una parte del suo ossigeno e trasformasi in ossido manganico.

L'ossigeno, il nitrogeno e il cloro sono senza azione sull'acido ossimanganico: l'iodo trasformasi a sue spese in acido iodico. Il solfo, il fosforo e il carbonio si acidificano nella sua dissoluzione. Una corrente di gas idrogeno decompone questa dissoluzione; è lo stesso dei gas fosfuro e carburo d'idrogeno, di tutti gli idracidi e del solfido carbonico. Gli ossacidi a radicale semplice non l'alterano punto, ma viene decomposto da quelli a radicale composto, come da tutti gli acidi che trovansi ad un grado inferiore di ossidazione. Ossida vari metalli ed anche l'argento; tutti i corpi organici lo decompongono; non si può feltrarlo perchè la carta del feltro lo decompone.

L'acido ossimanganico forma colla potassa, colla soda, colla barite, colla stronziana, coll'ossido d'argento, ecc., de'sali bene distinti, che cristallizzano, ed il cui colore è bruno-carico. La lor soluzione è di un rosso di carmino intenso.

Egli è un fatto degno d'osservazione, che un metallo sì vicino a quelli che producono gli alcali, e il cui primo grado d'ossidazione (l'ossido manganeoso) costituisce una delle più forti basi salificabili, formi degli acidi a' più alti gradi d'ossidazione. Tuttavolta, la intera serie de' metalli elettropositivi offre una manifesta tendenza all'acidificazione. Con una certa quantità d'ossigeno, il metallo conserva ancora le sue proprietà elettropositive; più ossige-

no diminuisce in lui queste qualità: dispajono esse totalmente quando la quantità d'ossigeno è anche più aumentata; infine, una maggior proporzione di questo corpo rovescia la sua natura elettrica, o, in altri termini, ne' gradi inferiori di ossidazione in cui il radicale predomina, i rapporti elettrici dell'ossido vengono determinati da quelli del radicale; mentre, ne' superiori, in cui l' ossigeno predomina, questi rapporti dipendono da quelli dell' ossigeno. I metalli alcaligeni arrestansi al punto in cui i loro rapporti elettropositivi vengono distrutti nel surossido; ma sarebbe possibile che in avvenire si scuoprissero in questi metalli degli ossidi più ossigenati e per conseguenza elettronegativi. In altri metalli, l'urano e il ferro per esempio, il primo ossido è una forte base salificabile, mentre il secondo è una debole base, e tiene fra le basi più forti il posto d' un acido debole; infine, troviamo che il cobalto ed il manganese posseggono un surossido conduttore dell'elettricità, e dotato di proprietà elettronegative ben distinte, simili a quelle de' metalli elettronegativi; mentre il grado di ossidazione immediatamente superiore è un acido, in qualche guisa come se il surossido fosse stato il radicale di questo.

Solfuri di manganese. Bergman cercò indarno di combinare colla fusione il solfo al manganese; quest' ultimo pare dunque aver comune col ferro e collo zinco la proprietà di non unirsi allo zolfo che ad una temperatura tanto elevata che questo prima si volatilizzi. In natura s' incontra talvolta del solfuro manganeoso sotto forma d' un minerale nero, compatto, brillante, che offre colla triturazione una polvere verde.

Per preparare il solfuro manganeoso, per via secca, riscaldasi un miscuglio di ossido manganico e di solfo. Svolgesi del gas acido solforoso, rimane una polvere verde, che si discioglie negli acidi con isviluppo di gas solfido idrico. Lo si riguardò lungo tempo come una combinazione di ossido manganeoso e di solfo.

Per via umida ottiensi del solfuro manganeoso, quando si de-

compone l' acetato manganeoso col gas solfido idrico, o quando si precipita un sale manganeoso con un solfoidrato. Il precipitato è di un bell'arancio, ed acquista all'aria, prima un color di mattone, poi un color bianco. Raccolto sul feltro, lavato, seccato e riscaldato in un apparato distillotario, fornisce dell' acqua e diviene verde. Lo si riguardò come un solfoidrato d' ossido manganeoso; ma, dietro la opinione da noi adottata, relativamente ai rapporti del solfido idrico e degli idracidi, in generale, colle basi, è più probabile sia un solfuro manganeoso contenente dell' acqua combinata.

Il solfuro manganeoso è una solfobase i cui sali sono un poco solubili nell' acqua. È formato di 63, 38 parti di metallo e 36, 12 di solfo.

Nessuno occupossi de' gradi di solforazione del manganese corrispondenti a' gradi superiori d' ossidazione; di guisa che s' ignora quali sieno le lor proprietà ed anche s' essi esistano.

Ottiensi un *ossisolfuro manganeoso* facendo passare il gas idrogeno sul solfato manganeoso riscaldato al rovente. È una polvere di color verde, anche più chiara del solfuro manganeoso, non si altera all' aria, e riscaldandola lentamente prende, fuoco e brucia. Disciogliesi negli acidi con isviluppo di gas solfido idrico. Roventata in una corrente di gas solfido idrico trasformasi in solfuro manganeoso.

Fosfuro di manganese. Lo si ottiene facilmente co' metodi ordinari. È bianco, dotato del brillante metallico, inalterabile all' aria, frangibile, a spezzatura granellosa e fusibile.

Carburo di manganese. Riscaldando il manganese in contatto col carbone, a segno di fonderlo, combinasi con carbonio, quasi come fa il ferro, e il composto trattato con gli acidi, fornisce un residuo simile a quello che lascia la ghisa.

Il manganese combinasi pur col *silicio*, quando si ripristina l' acido silicico, nel tempo stesso che l' ossido manganico col carbonio. Il siliciuro di manganese che si è formato entra in fusione,

e fornisce un bottone metallico grigio d'acciajo, che, secondo Sefstrom, è insolubile anche nell'acqua regia, quando contiene molto silicio.

Questo metallo si unisce a vari altri metalli, come l'*oro*, l'*argento*, il *rame*, lo *stagno* ed il *ferro*. Fra queste leghe quella ch'esso forma col ferro merita maggior attenzione. Il ferro combinasi facilmente col manganese. Una proporzione considerabile di questo ultimo rende il ferro più bianco, duro e frangibile; quindi ne viene che il ferro manganesifero è più proprio di ogni altro alla fabbricazione dell'acciajo. La esistenza d'un poco di ferro nel manganese rende quest'ultimo magnetico, e diminuisce la sua ossidabilità all'aria.

Non si potè combinare il manganese col *mercurio*, collo *zinco*, coll'*antimonio* e col *piombo*. Ignorasi anche s'esso si alleghi ad altri metalli.

Allo stato d'ossido, il manganese serve, come ho detto, a diversi usi chimici, a comunicare un color di amatista a' flussi vetrosi, e a dipingere sulla majolica e sulla porcellana. Si usa nelle vetraje per far isparire il color verde-giallastro, che le materie ferruginose comunicano al vetro. Quest'azione dell'ossido manganico era già conosciuta dagli antichi. Plinio il Vecchio dice che col *lapis magnes*, si spoglia il vetro del ferro e de' colori che lo intorbidano : probabilmente alla confusione di questo nome con quello della calamita naturale il manganese deve la sua denominazione.

20. *Del cerio.*

Il cerio esiste, in Isvezia, in un minerale della miniera di Bastnäs, presso Riddarhyta, nel Westmanland. Questo minerale è pesantissimo, ciocchè lo avea fatto chiamare *pietra pesante di Bastnäs* (Bastnäs Schwerstein) dagli antichi mineralogisti allemanni. In seguito gli si diede il nome di cerite, dal metallo che contie-

ne. Questo metallo medesimo venne scoperto, nel 1803, da Hissinger e da me, ed alla stessa epoca da Klaproth, che descrisse il nuovo corpo minerale come una terra, ch' egli chiamò ocroïte. Hissinger ed io gli abbiamo dato il nome di *cerio* derivato da quello di Cerere; perciò molti chimici allemanni credettero che fosse da chiamarlo cererio : ma siccome l' osservazione di queste regole è poco importante, e il nuovo nome è men grato agli orecchi e più difficile a pronunziarsi, credetti dover mantenere il nome di cerio. Questo metallo fu ritrovato poi da Ekeberg, Thomson e Wollaston, in differenti minerali del Groenland. Io riconobbi ch' esso entra sempre come parte costituente nella gadolinite ; che incontrasi, a' dintorni di Fahlun, combinato coll' acido idrofluorico, ed entra nella composizione di varj minerali di queste contrade. Esiste pur nell' orthite, minerale assai comune nel granito scandinavo.

Il cerio è difficile a ripristinare. Vauquelin ripristinò il tartrato cerioso in una storta di porcellana con fuliggine ed olio. Egli ottenne il metallo in piccoli grani, una parte de' quali erasi sublimata. Questo metallo era grigio, frangibile, più duro della ghisa e solubile nell' acqua regia. Dietro gli assaggi di Vauquelin, il cerio si volatilizza ad un'altissima temperatura. L'ossido cerioso non viene già ripristinato quando riscaldasi con potassio, e ottiensi una polvere grigia non metallica, che è principalmente dell' ossido cerioso. Non si potè ripristinarlo nelle sue dissoluzioni acide nè colla pila elettrica nè col potassio : ma la grande batteria di Children, a ventidue paja di piastre lunghe due aune, l'ha ripristinato, volatilizzato e bruciato con un fuoco vivissimo. Mosander tentò di ripristinare col potassio il cloruro cerioso anidro (ottenuto riscaldando il solfuro cerioso in una corrente di gas cloro), e trovò che la miglior maniera d' operare consiste nell'introdurre del solfuro cerioso in una bolla di vetro soffiata sovra una porzione di tubo barometrico, e nel riscaldarlo in una corrente di gas cloro perfettamente scevro d' aria ; del cloruro di solfo svolgesi con

eccesso di cloro, e rimane del cloruro cerioso. Si fanno allora passare de' vapori di potassio sul cloruro, che si ha cura di riscaldare, e si continua così finchè il potassio non sia più assorbito. Frangesi in seguito la palla, e la si getta nell' alcoole avente un peso specifico di o, 84. Il cloruro potassico è disciolto, nonchè una porzione di potassio, che si ossida, mentre il cerio così rimane: però se ne ossida una piccola quantità, ed è mestiero tenere l'acoole a o° per indebolire l' azione, e arrestarla tosto che il cloruro potassico è disciolto. Spremesi allora il cerio e lo si secca nel vuoto. Presentasi sotto forma d' una massa polverosa d' un bruno cioccolato carico, che dà sotto il brunitojo una traccia metallica d' un grigio carico. Esso non può servire di conduttore fra una coppia idroelettrica, ed opponesi al passaggio dell' elettricità. Riscaldato all' aria, s' infiamma prima d' essere arrivato al rovente, brucia con vivacità e passa allo stato di ossido cerico. Mosander pensa che il cerio polveroso sia rosso; poichè quando lo si ottiene mescolato con un sal basico, ciocchè avviene talvolta, e lo si tratta con un acido allungato, il colore della porzione non disciolta passa per tutte le gradazioni del rosso a misura che la quantità di metallo diminuisce, fino a che più non resti che il sale basico senza colore. All' aria libera, il cerio viene ossidato dall' umidità atmosferica, ed esala un odore d' idrogeno disaggradevolissimo, simile a quello che spande il manganese. Si ossida rapidamente nell' acqua, svolgendo del gas idrogeno, in ispezialità quando l' acqua è un po' calda. L' acqua non diviene alcalina; gli acidi, anche i più deboli, accelerano singolarmente la decomposizione di questo liquido.

Da quanto precede non conosciamo abbastanza la natura de' globuli metallici sublimati ottenuti da Vauquelin.

Ossidi di cerio. Si conoscono nel cerio due gradi di ossidazione: l' ossido cerioso e l' ossido cerico.

1.° *Ossido cerioso.* Lo si ottiene facendo bollire coll' acqua regia il cerite che, secondo l' analisi di Hissinger, è composto di 68,00 parti

d'ossido cerioso, 18 d'acido silicico, 1 $\frac{1}{4}$ di calce, 2 d'ossido ferrico e 9 $\frac{1}{2}$ d'acqua. La dissoluzione si evapora a secchezza, e riscaldata lentamente, dopo di che ridisciogliesi la massa nell'acqua, e si aggiunge al liquore del benzoato ammonico; il precipitato che formasi è un benzoato ferrico. Si versa nel liquore dell'ammoniaca caustica, che precipita un miscuglio d'ossido cerioso e d'ossido cerico. Questo precipitato viene disciolto nell'acido idroclorico, la dissoluzione evaporata a secchezza e il residuo calcinato in una storta, fino che non si svolga più cloro sensibile all'odorato. Il sale che rimane viene disciolto nell'acqua, e precipitato dalla potassa caustica; il precipitato ottenuto in tal guisa è un *idrato cerioso*, il quale rapidamente ingiallisce al contatto dell'aria.

Non ancor si pervenne a ottenere l'ossido cerioso secco od anidro. Se vuolsi calcinare il carbonato cerioso in vasi distillatorj, ottiensi un residuo giallo, che contiene dell'ossido cerico, formatosi a spese di una parte dell'acido carbonico. Ottiensi lo stesso corpo giallo, che è una combinazione de' due ossidi, facendo roventare l'ossido cerico nel gas idrogeno.

Dietro l'analisi di Hisinger, l'ossido cereoso è composto di 85, 18 parti di metallo e 14,82 d'ossigeno, o di 100 parti del primo e 17, 40 del secondo.

2.° *Ossido cerico.* Lo si ottiene decomponendo il nitrato cerioso colla calcinazione, e facendo roventare all'aria libera il carbonato cerioso. Dopo essere stato calcinato, quest'ossido è d'un rosso mattone e polveroso. Gli accidi facilmente lo sciolgono. Riscaldato coll'acido idroclorico svolge del cloro. Fuso nella fiamma esterna con borace o fosfato ammonico-sodico, disciolgliesi in un vetro limpido ch'è d'un rosso carico finchè è caldo, ma che perde il suo colore raffreddandosi. Nella fiamma interna il vetro si scolora. Se si fa fondere con un globulo vetroso e trasparente di ossido cerico e di borace con un globulo ugualmente limpido dello stesso ossido disciolto nel fosfato ammonico sodico, essi divengono opachi. Se si prende più di ossido che il

flusso non può disciorne, si mesce col vetro e produce uno smalto giallastro. Quando si versa la potassa caustica nella soluzione di un sale cerico, si precipita una materia mucilagginosa, di color giallo chiaro, ch' è un *idrato cerico,* e che diviene d' un giallo carico colla disseccazione. L' ammoniaca versata nella soluzione d'un sale cerico, ne precipita ordinariamente un sotto sale. Gli alcali caustici non disciolgono l'idrato cerico, nè per via secca nè per via umida, ma i carbonati alcalini disciolgono una piccola quantità di questo idrato, prendendo essi un color giallo.

L' ossido cerico è formato di 79, 30 parti di cerio e 20, 70 di ossigeno, ossia di 100 parti del primo e 26, 10 del secondo, cioè a dire esso contiene una volta e mezza altrettanto ossigeno che l' ossido cerioso.

Si ottiene un ossido *cerioso-cerico*, quando si calcina l'ossido cerico in una corrente di gas idrogeno, o quando si decompone sì l' ossalato, che il carbonato cerioso, colla distillazione secca al calore rovente bianco. Esso è una polvere d' un giallo citrino, che disciegliesi nell'acido idrolorico con isviluppo di cloro, e trasformasi in ossido cerico colla combustione all' aria libera. S' ignora in quale proporzione si trovino i due ossidi combinati.

Solfuro di cerio. Questo corpo fu ottenuto, per la prima volta, da Mosander. Quando riscaldasi il cerio nel vapore di solfo, esso si accende, arde e convertesi in solfuro. Il solfuro di cerio può essere preparato con due metodi differenti; il di lui aspetto varia secondo il metodo usato a prepararlo.

Allorchè si fa passare al calore rovente il solfido carbonico sul carbonato cerioso, ottiensi un solfuro ch' è rosso, simile al minio, poroso e leggero. L'aria e l'acqua non gli fanno provare alcun'alterazione.

Quando si fonde l' ossido cerico con un grand' eccesso di solfuro di potassio, in un vase coperto, ed al calore rovente bianco, e poi si separi il solfuro di potassio con l' acqua, rimane un solfuro di cerio,

sotto forma di piccolissime pagliette gialle e brillanti, alquanto rassomiglianti all' oro musivo polverizzato, che, esaminate col microscopio, sembrano gialle e translucide.

Questi due solfuri, che diversificano l'uno dall'altro nei caratteri esterni, si disciolgono facilmente negli acidi con isviluppo di gas solfido idrico e senza residuo di solfo. Il solfuro giallo lascia alcune leggere tracce di solfo, le quali non sembrano dipendere essenzialmente dalla di lui composizione. Il solfuro di cerio è composto di 74 parti di cerio e 26 di solfo.

Il cerio ha pure un altro grado di solforazione, il quale corrisponde, per la sua composizione, all' ossido cerico, ma non fu possibile di isolarlo, e non si potè ottenerne che, in combinazione con solfuri elettronegativi, allo stato di solfosale. Allorchè si tenta di precipitare un sale cerico col solfuro di potassio, ottiensi un miscuglio d'idrato cerioso e di solfo.

Si ottiene un *ossisolfuro di cerio* quando si distilla il carbonato cerioso col solfo, o si calcina lo stesso carbonato in una corrente di gas solfido idrico. Questa è una polvere verdastra, che gli acidi disciolgono con isviluppo di gas solfido idrico e precipitazione di solfo. Ordinariamente quest'ossisolfuro è mescolato con un poco di sotto solfato cerioso.

Il *fosforo* introdotto in una soluzione neutra e concentrata di cloruro cerioso, si ricopre a poco a poco di una pellicola, la quale si può facilmente separare facendolo fondere nell' acqua calda. Questa pellicola si decompone all'aria libera, fornisce dell' acido fosforoso, e lascia del fosfato cerioso; ma essa sembra non essere che un miscuglio di fosfato e di fosforo; poichè, secondo gli esperimenti di Mosander, non si perviene nemmeno a combinare il cerio metallico col fosforo, riscaldando il cerio nel vapore di fosforo.

Quando si espone il fosfato cerioso, in un crogiuolo intonacato di carbone, ad un calore violento, esso si agglomera, secondo Mosander, ma non si fonde, nè si riduce allo stato di fosfuro di cerio. L' ossido

cerico distillato con olio in una storta di porcellana produce, secondo Laugier, una polvere nera che è un *carburo di cerio.* Se si ritrae questa polvere ancor calda, essa si accende, arde senza fiamma e convertesi in ossido cerico. Mosander trovò che, distillando l'ossalato cerioso in una storta di porcellana, e trattando il residuo cogli acidi, rimane un carburo di cerio nero, il quale non viene attaccato dall'acido, ma, riscaldato e diseccato, brucia con vivacità, e lascia dell' ossido cerico. Si ottiene lo stesso carburo calcinando dolcemente il tartrato di cerio. Esso brucia senza cangiar di peso, sicchè sembra essere un quadricarburo.

Seleniuro cerioso. Si ottiene calcinando il selenito cerioso in una corrente di gas idrogeno. Se il sale contiene in miscuglio del selenito cerico, si sublima un poco di selenio. Il seleniuro cerioso si presenta sotto forma d' una polvere rossa brunastra, che diffonde nell'aria l' odore del selenido idrico, ma che non viene decomposta dall' acqua e si discioglie negli acidi con isviluppo di gas selenido idrico. Riscaldato all'aria, esso arde; si sublima un poco di acido selenioso; e rimane un sotto seleniato bianco, polveroso, pochissimo solubile negli acidi.

Le leghe di cerio sono poco conosciute. Gahn ripristinò l'ossido cerico col carbonio aggiugendovi, in una esperienza, dell'ossido ferroso, e, in un'altra, dell' ossido piombico. Il primo miscuglio diede una massa grigia, porosa, di aspetto metallico sotto la lima, attraibile dalla calamita e moltissimo cruda. L'altro miscuglio diede una massa nera, poco coerente, che, stropicciata sulla carta con diaspro polito, acquista una lucentezza metallica. Questa sostanza, chiusa soltanto nella carta, si conservò senz' alterazione pel corso di 19 anni.

21. *Del Vanadio.*

Il vanadio, or ora scoperto, nel 1830, da Sefström in un ferro svedese, osservabile per la sua straordinaria duttilità, si estrasse dalla miniera di ferro di Jaberg, poco lungi da Jönköping, in Isvezia.

Si derivò il suo nome da quello di *Vanadis*, divinità scandinava. Non si sa per anco sotto qual forma, nè in quale stato di combinazione esista il vanadio nella miniera di Jaberg. Lo si trova pure al Messico in una miniera di piombo di Zimapan. Del Rio, analizzata ch' ebbe questa miniera fino dal 1801, annunziò di avervi trovato un nuovo metallo da lui detto *erythronium*; ma essendo stato questo medesimo minerale poco dopo analizzato da Collet Descotils, questi dichiarò che l'*erythronium*, non era che cromo impuro. Lo stesso Del Rio abbracciò l'opinione del chimico francese, e riguardò il minerale come un sottocromato di piombo; così il metallo al punto d' essere scoperto restò tuttavia sconosciuto per ben trent'anni. Dopo la scoperta del vanadio fatta da Sefström, Wöhler riconobbe che il minerale di Zimapan contiene dell' acido vanadico e non già dell' acido cromico.

Io ebbi occasione di studiare le proprietà di questo metallo e quelle delle sue combinazioni, sopra saggiuoli che Sefström si compiacque di somministrarmi a tale oggetto.

Sefström, avendo riconosciuto che le scorie, ricavate dall' affinamento del ferro di Jaberg, contenevano più vanadio che il ferro medesimo, si serve di esse per ottenere il metallo il quale vi si trova allo stato di acido vanadico. Per tale scopo egli adotta il seguente metodo. Le scorie che formansi, allorchè la ghisa si converte in ferro malleabile, vengono macinate sul porfido e mesciute con nitro e carbonato sodico nelle proporzioni d' una parte di scorie, una di nitro e due di carbonato; questo miscuglio si calcina fortemente per un'ora. Si polverizza la massa raffreddata, si lisciva con acqua bollente, si feltra il liquore, si satura l' eccesso d' alcali con acido nitrico e finalmente si precipita con cloruro baritico o con acetato di piombo. Il precipitato è un vanadato baritico o piombico il quale contiene di più del fosfato baritico o piombico, dell' acido silicico, della zirconia e della allumina. In istato ancor umido lo si decompone coll' acido solforico concentrato; il liquore

si colora tosto in rosso carico e, digerito il miscuglio per una mezz' ora, vi si aggiunge dell' alcoole e si fa digerir nuovamente; allora formasi dell' etere, e l' acido vanadico si riduce allo stato di ossido salificabile, la cui soluzione è azzurra. Si feltra, si fa evaporare la soluzione azzurra medesima, e quando comincia a divenir sciloposa, la si mesce in un crogiuolo di platino con un poco di acido idrofluorico, per iscacciarne una porzione di silice, che può dirsi impossibile di togliere per altra guisa; si continua la evaporazione *a fuoco nudo* e si finisce scacciando l' acido solforico con un calore rovente. Il residuo è acido vanadico impuro. Lo si fonde con nitrato potassico, aggiuntovi in piccole porzioni più volte. L' acido vanadico si combina colla potassa e scaccia l' acido nitrico; si continua ad aggiungervi il nitrato finchè si vede che piccola porzione della massa che si fa raffreddare, non sia più rossa. Si può servirsi di carbonati alcalini; ma quando adoprasi il nitro, la zirconia e l' allumina se ne separano meglio allorchè vuolsi disciorre il vanadato potassico. Disciogliesi quindi la massa nell' acqua, si feltra e si lava un poco il residuo il quale, contenendo tuttavia del vanadio, non si deve gettare. Nel liquido feltrato ponesi un pezzo di sale ammoniaco sì grosso da non restarne totalmente disciolto. A proporzione che questo sale disciogliesi, si vede formarsi un precipitato polveroso, bianco, ch' è un vanadato ammonico insolubile in un liquido saturato di sale ammoniaco. Il fosfato ammonico resta disciolto; ma quando il liquido è alcalino, siccome avviene allorchè adoprasi un carbonato per disciogliere l' acido vanadico, si precipita costantemente un sottofosfato ammonico, insolubile in un liquido alcalino. Il vanadato ammonico deesi lavare prima con una soluzione di sale ammoniaco e poi, per toglier vi il sale ammoniaco, con alcoole a 0, 86. Lo si discioglie di nuovo nell' acqua bollente, aggiuntovi un poco d' ammoniaca, si feltra e si lascia cristallizzare. Da questo sale si trae poi dell' acido o dell' ossido vanadico, riscaldandolo dolcemente in vasi aperti allorchè

vuolsi avere dell' acido, in vasi chiusi, ove vogliasi ottenere dell' ossido.

Il residuo, onde feci superiormente menzione, è una combinazione basica di acido vanadico, di allumina, di zirconia e di silice. Se ne estrae il vanadio con un solfoidrato alcalino o fondendo il residuo con carbonato potassico e solfo. Formasi del solfo vanadato potassico, dal quale può precipitarsi il solfido vanadico con un acido, p. e. coll' acido solforico.

Il vanadio è molto difficile a ripristinare co' metodi ordinari, cioè riscaldandolo allo stato di ossido in un crogiuolo di carbone; poichè esso non si ripristina che ne' luoghi ove trovasi in immediato contatto col carbone, e l' interno è un sottossido infusibile, come lo è lo stesso metallo alla temperatura a cui il manganese si fonde.

Col potassio la ripristinazione è facile; si mettono de' pezzuoli d'acido vanadico da prima fusi, e de' pezzuoli di potassio di uguale volume in un crogiuolo di porcellana; si attacca bene il coperchio e si riscalda il crogiuolo sopra una lampana a spirito di vino. La ripristinazione si fa quasi instantaneamente con una specie di detonazione. Il crogiuolo raffreddato s' immerge nell' acqua, la quale discioglie la potassa; e il vanadio ripristinato raccogliesi sopra un feltro; questo vanadio presentasi sotto forma di una polvere nera, che brilla al sole, e acquista sotto il brunitoio una lucentezza metallica grigiastra. Ma sotto questa forma il vanadio non offre l'idea del vero aspetto d'un metallo ripristinato, come avviene dell' oro in istato coerente quando si ottiene precipitandolo dalle sue soluzioni con qualche sale ferroso.

Allorchè per ripristinare il vanadio usasi il metodo scoperto da Rose per ripristinare il titano, lo sperimento riesce ancor meglio che col potassio. A tale oggetto, si prepara un clorido vanadico, facendo passare una corrente di cloro sopra un miscuglio di ossido vanadico e di carbone ben secco. Questo clorido, ch'è un liquido vo-

latile e fumante, s' introduce in una bolla soffiata sopra un tubo barometrico: si fa entrare pel tubo del gas ammonico secco finchè il clorido sia perfettamente saturato, il che avviene con prontezza e isviluppo di colore. Mettesi poi una lampana a spirito di vino sotto la bolla, proseguendo sempre a introdurvi la corrente di gas ammoniaco. Si sublima questo gas, che si può scacciare dal tubo, riscaldandone una parte con un' altra lampana. Il vanadio ripristinato rimane nella bolla, e una parte molto piccola si ripristina al luogo in cui viene il tubo riscaldato. Tagliando in due la bolla, trovasi il vanadio sotto forma d' uno strato bianco-argentino, che dalla parte del vetro è *specchiante*, d' un bianco d'acciaio polito. Se non si giunse ad escludere interamente l' acqua e l' aria atmosferica, trovasi nel mezzo della massa una piccola porzione di polvere nera, la quale staccasi facilmente e non è che un sottossido di vanadio.

Il vanadio è bianco, e quando la sua superficie è polita, somiglia all' argento o al molibdeno che, fra tutti i metalli, ha la maggiore rassomiglianza con lui. Esso non è duttile minimamente, e si lascia di leggeri ridurre in polvere d' un grigio di ferro. Io non n' ebbi in tanta quantità, nè sotto forma conveniente da poterne determinare il peso specifico. Il vanadio è buon conduttore dell' elettricità e fortemente negativo riguardo allo zinco. La polvere di questo metallo, ottenuta colla ripristinazione per mezzo del potassio, si accende al di sotto del calore rovente, brucia senza vivacità e lascia un ossido nero non fuso. Il vanadio si discioglie facilmente nell' acido nitrico e nell' acqua regia; la dissoluzione è di un bel colore azzurro. Gli acidi solforico, idroclorico e idrofluorico non lo attaccano minimamente, nè meno se anche fossero concentrati e bollenti. Non si ossida nè anche a spese degl' idrati alcalini, co' quali si può riscaldarlo al calore rovente senza che soggiaccia ad alterazione se l' aria ne è esclusa. Le dissoluzioni, tanto dell' ossido vanadico negli acidi, quanto dell' acido vanadico in un eccesso di potassa caustica, non forniscono punto di vanadio metallico mediante lo zinco.

Ossidi di vanadio. Questo metallo ha tre gradi di ossidazione e sono:

1.° *Sottossido di vanadio.* Lo si ottiene ripristinando l'acido vanadico col gas idrogeno ad un calore rovente, oppure fondendo l'acido vanadico in una cavità praticata in un carbone. Nel primo caso, il sottossido conserva la forma e la lucentezza delle faccette cristalline dell'acido, ma diviene nero. Nel secondo caso, trovasi una massa coerente, facile a ridursi in polvere, dotata di splendore semimetallico e d'un colore di piombaggine. L'idrogeno che si fa passare sopra il sottossido non lo decompone nè meno alla più alta temperatura che possa darsi ad un tubo di porcellana riscaldato in un piccolo fornello a mantice. Questo sottossido, qualunque sia il metodo con cui si ottenne, quand'è coerente, è un buon conduttore della elettricità, e sorpassa infinitamente, come elettromotore negativo, il rame ed anche l'oro ed il platino. Fino ad ora non si potè combinarlo con altri corpi, nè con acidi, nè con basi. Quello ripristinato col gas idrogeno, si ossida a poco a poco nell'aria, senza per altro cangiare apparenza; e quanto minore fu la temperatura a cui si è formato, tanto più prontamente questa ossidazione si opera. Si si avvede della sua ossidazione immergendolo nell'acqua la quale si colora d'un bel verde, disciogliendo essa una combinazione di cui tratteremo in appresso. Riscaldato all'aria libera, si accende e brucia, lasciando per residuo una massa nera non fusa. Il gas cloro lo converte in clorido e in acido vanadici. Esso è composto di 89,538 parti di vanadio e di 10, 862 parti di ossigeno; 100 parti del primo vi sono combinate con 11,6845 parti del secondo.

2.° *Ossido vanadico.* Il vanadato ammonico non può adoperarsi a preparare quest'ossido, come facciamo pel molibdato ed il tungstato ammonici i quali forniscono l'ossido dei loro metalli quando sieno riscaldati. La combinazione ossigenata di vanadio che ottiensi con questo metodo, contiene tutti e tre i gradi di ossidazione del metallo. Per ottenere, in via secca, l'ossido vanadico puro, si mescono intimamen-

te diecinove parti di sottossido di vanadio con 23 parti di acido vanadico, e si riscalda il miscuglio al calore rovente bianco, in mezzo ad una atmosfera di gas acido carbonico. Per via umida, lo si ottiene precipitando un sale vanadico azzurro, che siasi prima trattato con solfido idrico, dello zucchero o dell' alcoole, a fine di distruggere tutto l' acido vanadico che vi si potesse trovare. Si precipita questa soluzione con carbonato sodico versatovi in piccolissimo eccesso. Formasi un precipitato bianco-grigiastro che si raccoglie sopra un feltro, e si lava mediante un piccolo apparato che si troverà descritto nell' ultimo volume di quest'opera, il quale ha per iscopo d'impedire che il precipitato trovisi a contatto coll' aria. Lo si spreme fra doppi di carta sugante e si dissecca nel vuoto. Esso è grigio, traente un poco al bruno : quest' è un idrato vanadico, contenente talvolta qualche traccia di acido carbonico. Riscaldato al calore rovente nel vuoto, fornisce dell' acqua, e lascia l' ossido sotto forma di polvere nera che non rende azzurra la carta di tornasole già rossa, nè rossa la carta azzurra. L' ossido vanadico è infusibile alla temperatura che rammollisce il vetro. È insolubile nell' acqua : ma lasciatovi a di lungo, l' acqua a poco a poco colorasi in verde, per effetto d' una ossidazione più inoltrata. L' idrato si ossida prontamente all'aria e diviene prima bruno, poi verde; disseccato, esso è nero. Ne parleremo più sotto. L' ossido vanadico riscaldato si discioglie lentamente, ma compiutamente negli acidi: la soluzione è azzurra, e l' ossido vi fa l' uficio di base; ma esso combinasi eziandio colle basi e produce dei sali che si possono chiamare *vanaditi.* I carbonati alcalini lo disciolgono; la dissoluzione, ch' è d' un bruno carico, contiene un vanadito e un bicarbonato. I bicarbonati lo disciolgono parimenti, acquistando un colore azzurro; sembra che questa dissoluzione contenga un carbonato doppio vanadico e alcalino neutro. L' ossido vanadico è composto di 18,056 parti di vanadio e di 18,944 parti di ossigeno, ossia 100 parti del primo vi sono combinate con 23,369 del secondo, cioè con due volte tanto quanto nel sottossido.

3.° *Acido vanadico.* Si ottiene esponendo il vanadato ammonico,

in un crogiuolo di platino aperto, ad un calore vicino al rovente, e rimescendo la massa di tratto in tratto. Il vanadato si decompone, diviene da prima nero, poi prende, a proporzione che assorbe l'ossigeno atmosferico, un colore rosso bruno che, col raffeddamento, si rende gradatamente pallido e finisce divenendo un colore di ruggine. Quanto più il sale ammonico è finamente polverizzato, tanto più il colore dell'acido è pallido. L'acido così ottenuto acquista colla triturazione il colore dell' idrato di ferro che formasi alla superfice del metallo immerso nell' acqua. Esso è senza sapore e senza odore: fortemente fa rossa la carta inumidita di tornasole. Tosto che giugne al calore rovente, si fonde. In tale stato può soggiacere al calore rosso bianco senza perdere ossigeno, purchè si preservi dalla influenza di sostanze combustibili. Fuso, cristallizza col raffreddamento, ed offre un fenomeno che merita di essere ricordato. L' acido vanadico rappigliasi ad una temperatura che non è più luminosa al chiaro del giorno; ma dal momento in cui comincia la solidificazione, si spande una aureola luminosa dalla periferia al centro, dove, per effetto del calorico latente resosi libero, la massa rimane rovente di fuoco per tutto il tempo che dura la cristallizzazione. L'acido si contrae molto nel solidificarsi e facilmente staccasi dal crogiuolo. Esso è allora di un rosso-giallastro, interamente formato d'una massa di cristalli intralciati. Vi si trovano sovente delle cavità smaltate di piccoli cristalli perfettamente regolari, de' quali potrassi determinar la figura e il volume quando cadrà il destro di ripetere la esperienza con una quantità almeno di 20 grammi. L' acido vanadico fuso è translucido agli orli, dotato di colore giallastro. Quando è impuro o ridotto in parte allo stato d' ossido, esso non più cristallizza; ma, al momento della sua solidificazione, produconsi delle escrescenze della forma de' cavoli fiori, e la massa solidificata è nerastra. Se l' acido contiene una piccolissima quantità d' ossido, cristallizza; ma acquista poi una tinta violetta. L' acido vanadico non è conduttore della elettricità. Esso è leggermente solubile nell' acqua, che si colora in giallo chiaro. Se versasi nell'acqua l' acido polveroso, me-

scendo bene, esso vi si stempera a segno di produrre un liquido torbido, di color giallo, che non si schiarisce che dopo vari giorni. Per altro, 1000 parti d'acqua bollente ne disciolgono appena 1 di acido vanadico, e 'l liquido raffreddato rimane limpido. L' acido si depone colla evaporazione sotto forma di anelli concentrici rossi. L'ultima porzione fornisce cristalli giallastri microscopici, i quali, riscaldati, divengono verdi. Quest' è una combinazione di acido e di ossido vanadici, prodotta, per ciò che pare, dalla influenza della polvere che trovasi sospesa nell' aria; il quale fenomeno somiglia alla ripristinazione parziale d' una soluzione di acido ossimanganico che si attribuisce alla stessa causa. È generalmente impossibile di far cristallizzare per via umida l' acido vanadico; ed è del pari impossibile estrarlo in istato isolato da una dissoluzione; perocchè esso combinasi tanto con gli acidi che colle basi. Facilmente riducesi allo stato di ossido, massime per la influenza di un acido. L'acido nitrico rosso, l'acido solforoso, vari acidi vegetali, soprattutto gli acidi ossalico e tartrico, l' alcoole, lo zucchero ec., operano questa ripristinazione ad un calore moderato. L' acido idroclorico lo discioglie acquistando un colore arancio: ma poco dopo si svolge del cloro, e allora il liquido acquista la proprietà di disciogliere l'oro ed il platino. L'acido vanadico, fuso al cannello sopra un pezzo di carbone, lascia una massa coerente, di color di piombaggine, ch' è un sottossido di vanadio. Col fosfato ammonico sodico esso produce un vetro di un bel verde, che apparisce bruno finchè è caldo. Il colore azzurro dei sali vanadici non può esser prodotto nè meno aggiungendo al flusso lo stagno metallico. Col borace esso produce del pari un vetro verde. Per questa reazione il vanadio ha simiglianza col cromo, ma il color verde prodotto da quello può essere cangiato in giallo nella fiamma ossidante, il che non avviene col cromo. Tale cangiamento è facile ad operarsi, massime col vetro borace. Col carbonato sodico non avviene alcuna ripristinazione allo stato metallico. L'acido vanadico è composto di 74,0449 parti di vanadio, e 25,9551 parti di ossigeno, cioè 1,00 del primo e 35,0533 del secondo. In conseguen-

za, il metallo vi è combinato con tre volte altrettanto ossigeno che nel sottossido. La sua capacità di saturazione è uguale al terzo della quantità di ossigeno ch' esso contiene, vale a dire 8,6517.

4. *Ossidi intermedii di vanadio.* Abbiamo veduto che il sottossido e l' ossido di vanadio, esposti alla influenza dell' aria, acquistano la proprietà di colorire l' acqua in verde. L' acido e l' ossido vanadici si combinano tra loro in differenti proporzioni; due di queste combinazioni hanno la proprietà di formare coll' acqua una soluzione d' un bel color verde. Altre combinazioni sono di color porpora e arancio. Esse, per la influenza dell' aria, passano ad un grado di ossidazione maggiore.

a. Ossido porpora. Se si lascia per 24 ore l' idrato vanadico in un fiasco male otturato, e poi vi si versi un poco d' acqua, questa si colora in verde. Si versa la massa sopra un feltro, e, feltrato il liquor verde, vi si aggiunge una nuova porzione d' acqua; il liquido che passa allora è molto più carico e brunastro, una nuova aggiunta d' acqua acquista un color porpora assai bello, e, dopo essersi ripetuti i lavacri per qualche tempo, l'acqua passa scolorita. Esposto il residuo per qualche tempo all'aria, acquista la proprietà di riprodurre il fenomeno sopraindicato, e ottiensi di nuovo un liquido porpora. Questa dissoluzione contiene pochissima materia disciolta: essa si conserva in un fiasco ripieno ed ermeticamente chiuso; ma all'aria ben presto diviene verde, poi gialla. L' acido vanadico sembra esservi combinato colla maggior quantità d' ossido vanadico ch' esso può render solubile. Si potrebbe chiamarlo un *sottovanadato vanadico.*

b. Vanadato vanadico. Se si lascia l' idrato vanadico seccarsi all' aria libera, e lo si faccia poi digerire in piccolissima quantità d' acqua, questa prende un color verde, ch' è bello, ma tanto carico, che il liquido sembra opaco. La soluzione, feltrata ed evaporata nel vuoto, lascia per residuo una massa nerastra, screpolata, senza tracce di cristallizzazione, che si ridiscioglie completamente nell' acqua. Ottiensi questa stessa combinazione, allorchè si mesce una soluzione di un sale

neutro a base di ossido vanadico col vanadato potassico neutro. Se le dissoluzioni sono un poco concentrate, una gran parte della nuova combinazione verde si depone sotto forma di una polvere carica; e se il liquore è tanto diluito che non possa produrre un precipitato, se ne ottiene uno facendo in esso disciogliere del sale ammoniaco. Il precipitato è insolubile nell'alcoole anidro, ma si discioglie nell' alcoole a 0, 86. Le soluzioni di questa combinazione, diluite fino a perfetta trasparenza, hanno un color verde assai bello. Piccola quantità di alcali non fa che rendere il colore più carico, ma non sembra distruggere la combinazione verde. Un' aggiunta di alcali caustico in eccesso vi determina in poco tempo un precipitato bruno, ch'è un vanadito dell'alcali aggiunto. I carbonati neutri sodico e potassico cangiano il color verde in bruno, senza nulla precipitare; un eccesso di carbonato ammonico non ne distrugge il colore. L' ossido vanadico, mesciuto e tenuto in digestione coll'acido vanadico, forma eziandio questa medesima combinazione, che, del resto, può essere prodotta per via secca, riscaldando un intimo miscuglio di parti 10, 5 di ossido e di 23, 1 di acido vanadici. Il miscuglio si fonde e produce un vetro di color verde carico, la cui polvere a poco a poco disciogliesi nell'acqua.

c. Bivanadato vanadico. Si ottiene questa combinazione mescendo le dissoluzioni di un sale neutro vanadico e di bivanadato potassico. Questo sale è verde, come il precedente, e, sotto forma solida, sembra anche più carico; ma la sua soluzione nell' acqua è di un verde giallastro. Esso è meno solubile del precedente e viene precipitato più completamente del sale ammoniaco.

d. Survanadato vanadico. Tutte le combinazioni color porporino e verde si ossidano all'aria, massimamente allorchè sono allungatissime. Il loro colore diviene da prima giallo-verdastro e poi giallo-arancio. Colla evaporazione spontanea esse forniscono dei cristalli di un giallo-arancio pallido, che, riscaldati al fuoco, perdono la loro acqua e divengono verdi. Parti 22, 5 di acqua possono tenere disciolta una parte

di questa combinazione arancia, la quale per conseguenza è molto più solubile che l' acido vanadico solo.

Solfuri di vanadio. L' affinità del vanadio pel solfo non si manifesta che debolmente a temperature poco elevate. Si può mescerlo col solfo e distillare il miscuglio senza che si operi la combinazione; e nè meno riscaldando il vanadio al calore rovente in un'atmosfera di solfo non ne rimane solforato. V'hanno per altro più mezzi per ottenere i solfuri di vanadio. Fino al presente non si è potuto produrne che due, i quali sono proporzionali all' ossido e all' acido vanadici. Queste due combinazioni sono due solfidi.

1. *Solfido vanadioso.* Lo si ottiene per via secca, esponendo il sottossido di vanadio in una corrente di gas solfido idrico a rovente temperatura. Si svolge dell' acqua, del gas idrogeno, anche del solfo, e il vanadio lentamente convertesi in solfido vanadioso. Questo solfido è nero; diviene compatto per effetto di una compressione, e sotto il brunitoio offre un aspetto la cui lucentezza non è metallica. Riscaldato sopra un foglio di platino, brucia con una fiamma azzurra, lasciando sul platino una pellicola circolare, translucida, azzurra nella circonferenza e porporina più da presso al solfido. L' acqua non discioglie questa pellicola, ma essa dispare ad un calore rovente, lasciando alcune gocciole microscopiche di acido vanadico. Sotto questa forma il solfido vanadioso è interamente insolubile, tanto negli acidi solforico e idroclorico, quanto negli alcali caustici. L' acido nitrico lo converte in solfato vanadico. I sali a base di ossido vanadico non vengono decomposti dal solfido idrico, ma l'idrato e i sali vanadici sono convertiti dai solfoidrati in solfovanaditi che si disciolgono nell' acqua. La soluzione è di un color porporino tanto bello quanto quello degli ossimanganati. Gli acidi versati in queste dissoluzioni vi determinano un precipitato bruno, il quale ben presto si riunisce e appare allora nero. Questo è il solfido vanadioso. Esso può essere lavato e disseccato senza soggiacere ad alterazione; si discioglie con un color porporino negl' idrati, nonchè nelle solfobasi e nei solfoidrati alcalini. I carbonati

alcalini lo disciolgono parimenti colla ebollizione, e il colore di questa soluzione è giallo-brunastro. Gli acidi solforico e idroclorico non lo decompongono, benchè avvenga quasi sempre che il liquido donde venne precipitato conservi una tinta azzurrastra per effetto della decomposizione di una piccola quantità del solfido in istato nascente. Il solfido vanadioso è composto di 68,023 parti di vanadio e di 31,977 parti di solfo.

2. *Solfido vanadico.* L'affinità del solfo pel vanadio è sì debole, che, quando si fa passare una corrente di gas solfido idrico in una dissoluzione acquosa di acido vanadico, il precipitato non è che un ossido vanadico intimamente mesciuto con alquanto solfo, dal quale miscuglio gli acidi tolgono l'ossido, senza che svolgasi solfido idrico e lasciando il solfo. Per ottenere il solfido vanadico occorre disciogliere l'acido vanadico in un solfoidrato alcalino, oppure decomporre la soluzione di un vanadato alcalino neutro mediante il solfido idrico, e precipitar poscia il solfido idrico con acido solforico o idroclorico. Il colore del precipitato è bruno, però assai men carico di quello del solfido precedente; e ciò che v'ha di particolare in questa circostanza si è, che si decompone, quando si aggiunge dell' acido, una quantità di solfido vanadico in istato nascente molto maggiore di quella di solfido vanadioso che si decompone nelle medesime circostanze. Il solfido vanadico può essere disseccato e conservato senza soggiacere ad alterazione. Esso sembra nero, ma la sua polvere è bruna. Ad una temperatura elevata svolge del solfo e trasformasi in solfido vanadioso. Si discioglie negli stessi liquidi in cui questo disciogliesi; ma le sue dissoluzioni hanno un color carico simile a quello della birra forte. Gli acidi solforico e idroclorico non lo decompongono. Esso è composto di 58, 647 parti di vanadio, e di 41, 353 parti di solfo.

Fosfuro di vanadio. Il vanadio, riscaldato al calore rovente in un' atmosfera di vapore di fosforo, non combinasi punto con questo; ma, allorchè riscaldasi il fosfato vanadico fino al rovente bianco, in un crogiuolo di carbone, questo sale si ripristina e fornisce una massa porosa

grigia, non fusa, che si lascia comprimere e prende allora il colore e la lucentezza della piombaggine.

Leghe di vanadio. Questa parte della storia del vanadio rimane ancora a studiarsi. Sefström, che si occupa principalmente degli studi metallurgici, ha intenzione di farne il soggetto di estese investigazioni. Le esperienze ch' io ebbi occasione d' istituire su tal proposito, provano che il vanadio si allega facilmente ad altri metalli: basta fondere al cannello, sopra il carbone, alcuni vanadati metallici per ridurli allo stato di altrettante leghe di vanadio; ma in tal caso queste leghe non hanno duttilità. Nelle esperienze sul vanadio la superficie dei crogiuoli di platino trovasi sovente allegata al vanadio e ciò non cangia per nulla nè il colore, nè lo splendore metallico del platino; ma quando si riscaldano al calore rovente, le superficie allegate si ricoprono d' uno strato d' acido vanadico fuso che le preserva da un' ulteriore ossidazione. Riscaldando i crogiuoli al calore rovente, lavandoli poi con potassa e ripetendo questa operazione cinque o sei volte, si perviene a separarne il vanadio. Non vi si riesce tanto compiutamente fondendo nel crogiuolo il bisolfato potassico od il borace mescolato col nitro. Del resto, io non trovai che i crogiuoli rimanessero per alcun modo danneggiati.

DEI SALI

La storia dei sali venne dagli antichi distinta sotto il nome di *Halurgia*. È dessa una parte molto considerabile della chimica.

Appellavansi altra volta *sali* tutti i corpi solubili nell' acqua, finchè si adottò che, qualunque corpo il quale fosse solubile in meno di cinquecento volte il suo peso di acqua, era un sale. Quindi si collocarono in questa classe corpi dotati di proprietà le più opposte, come acidi ed alcali, materie vegetali ed animali.

Si limitò in appresso la denominazione di sale alle combinazioni degli ossidi elettro-negativi o acidi con gli ossidi elettro-positivi o basi salificabili. La maggiore o minore analogia che hanno questi composti col sal marino fu l' origine della denominazione datasi alla intera classe. Riguardavasi allora il sal marino composto di un ossi-acido di radicale sconosciuto, detto acido muriatico, e d' un ossido metallico, la soda. Ma venne dimostrato con ulteriori investigazioni, che questa maniera di vedere era inesatta, e che il sal marino non conteneva punto di ossigeno. Da quel momento vari chimici nol considerarono più come un sale, e lo esclusero quindi dalla classe dei sali ; ma è facile cansare questa torta conseguenza, estendendo il significato del vocabolo sale al di là delle combinazioni dei corpi ossidati.

Ripeterò quello che ho già detto precedentemente, che i sali dividonsi, secondo i loro principii costituenti, in due classi, e sono:

1.° *Sali aloidi*, che sono composti immediatamente d' un metallo e di un corpo alogeno.

Sali amfidi, composti d' un ossido, d' un solfuro, d' un seleniuro o d' un tellururo e d' un acido, d' un solfido, d' un selenido o d' un tellurido.

I sali della seconda classe non sono adunque immediatamente composti di corpi semplici, ma contengono una combinazione elettro-positiva di un corpo basigeno, val dire una base unita ad un composto elettro-negativo dello stesso corpo basigeno. Noi apponghiamo un nome a questi sali, respettivamente al corpo basigeno che essi contengono, e gli chiamiamo *ossisali*, *solfosali*, *selenisali* o *tellurisali*, secondo che il corpo basigeno è l'ossigeno, il solfo, il selenio o il telluro. Del restò, la nomenclatura dei sali traesi generalmente da quella de' loro principii costituenti. Del nome del corpo elettro-negativo si fa un sostantivo cui si dà la terminazione in *uro*, quando si tratta di corpi alogeni (per esempio cloruro, fluoruro, ecc.); in *ato*, quando trattasi di acidi, di solfidi ecc., terminati in *ico*; ed in *ito* per gli acidi, solfidi ecc. che terminano in *oso*. I sali degli acidi solforico e iposolforico hanno il nome di *solfati* ed *iposolfati*; quelli, al contrario, degli acidi solforoso ed iposolforoso hanno il nome di *solfiti* e d' *iposolfiti*. Secondo i differenti basigeni, distinguonsi questi sali, facendo precedere il loro nome da quello del corpo basigeno, e dicendo, p. e., *ossicarbonato*, *solfocarbonato*, *selenicarbonato*, *telluricarbonato*. Ma siccome gli ossisali sono i più diffusi, e si conobbero molto tempo prima degli altri, e siccome non aggiungevasi al loro nome quello del corpo basigeno, noi sopprimeremo d' ordinario la voce *ossi* nella loro nomenclatura. Quindi tutte le volte che il nome di un sale non comincia da quello del corpo basigeno, ritengasi che la combinazione è un ossisale.

Per indicare, nei nomi dei sali, le differenti basi e i loro diversi gradi di combinazione col corpo basigeno, noi usiamo lo stesso nome aggettivo usato per distinguere gli ossidi, i solfuri ecc. Così il solfato ferroso è la combinazione dell' acido solforico coll' ossido ferroso; il solfato ferrico, la combinazione dello stesso acido col-

l'ossido ferrico; noi diciamo del pari *cloruro rameoso*, *cloruro rameico*, secondo che il cloruro risulta dalla decomposizione dell'acido idroclorico mediante l'ossido rameoso o l'ossido rameico (1). Noi diciamo eziandio solfo arseniato ferroso e solfo arseniato ferrico, per distinguere le combinazioni del solfido arsenico coi solfuri ferroso e ferrico. Riguardo alle ulteriori particolarità di questa nomenclatura rimando il lettore a quanto si disse al principio del primo volume di quest'opera.

I principj costituenti di un sale combinansi assai spesso fra loro in più proporzioni, e producono in tal modo dei composti le cui proprietà variano. Quando si mesce a poco a poco un ossiacido od un idracido con piccole proporzioni di base, di un alcali p. e., giunge un momento in cui questo acido ha perduto il suo sapore acre e la sua proprietà di far rossa la carta di tornasole; e l'alcali ha perduto il suo sapore alcalino e la sua azione sui colori vegetali gialli, rossi od azzurri. Allora non si riconosce più nè acido nè alcali; e la nuova combinazione acquista un sapore particolare, disaggradevole, sovente simile a quello che diciamo *sapore salato*, ma variabile secondo la natura de' principj costituenti, ora amaro, ora piccante e stitico e zuccherino e metallico e epatico, ecc. In tal caso si dice che i principii constituenti il sale sono *saturati* o *neutralizzati* (2).

Per determinare il punto di saturazione, adoperansi delle striscioline di carta tinta in diversi colori vegetali. Tuttavia non si potrebbe ottenere con questo criterio un sale assolutamente neutro perchè si

(1) Fino ad ora i chimici usarono le espressioni *protosolfato* e *deutosolfato di ferro*; *protocloruro* e *deutocloruro*, o cloruro e bicloruro di rame ecc.; ma questa nomenclatura non permette di additare facilmente i differenti gradi di neutralizzazione dei sali.

(2) Debbo far osservare a tale proposito che la voce *saturare* è di un significato molto più esteso che la voce *neutralizzare*. Può dirsi che l'acqua è saturata di un sale, ma non può dirsi ch'essa ne sia neutralizzata. Quest'ultimo vocabolo non adoperasi che per significare la reciproca saturazione delle basi e degli acidi.

aggiunge sempre o troppo più o troppo meno d'uno dei due principii constituenti. Nella maggior parte dei casi ottiensi un sale perfettamente neutro, evaporando il liquore fino alla cristallizzazione; allora la combinazione neutra cristallizza. Ma vari sali non sono dotati della proprietà di cristallizzare; essi colla evaporazione riduconsi ad una massa salina o ad una vernice translucida, simile alla gomma. Finalmente v' hanno dei sali che sono al tutto insolubili nell' acqua.

Certi sali hanno la proprietà di cristallizzare con un eccesso determinato di acido. Il loro sapore è acre; essi reagiscono alla guisa degli acidi e portano per questa ragione il nome di *sali acidi* o *sursali*. Le basi vi sono d'ordinario combinate con una volta e mezzo, due, tre o quattro volte tanto acido quanto ve n' ha nel sale neutro; e, per quanto sappiamo fino al presente, non v' hanno gradi intermedi tra questi numeri. Wollaston fece conoscere uno sperimento molto semplice, diretto a dimostrare questi multipli nella composizione dei sursali. Si pesano, p. e., due parti uguali di surossalato potassico, si riduce l' una in cenere e adoprasi questa cenere per saturar l' altra, la quale trovasi in tal guisa perfettamente neutralizzata. Il sursolfato potassico e 'l surtartrato potassico sono sali di questo genere.

Altri sali hanno la proprietà di cristallizzare o di precipitarsi con un eccesso di base. Si diede loro il nome di sali basici o sottosali.

Talvolta due sali combinansi uno coll' altro: ne risultano dei sali doppi.

1.° *Sali aloidi.* La opinione dei chimici è ancora divisa relativamente alla quistione di sapere se gli idroacidi dei corpi alogeni si combinino o no colle basi, e non sembra possibile risolvere con certezza tale quistione. Ma ciò che v' ha di sicuro si è, sia che esistano sali ad idroacido o no, che i fenomeni sono gli stessi in ambidue i casi, così che può divenire indifferente ammettere o rigettare la esistenza di questi sali, purchè si resti sempre conseguenti all' opi-

nione una volta adottata. Sembrami molto più semplice non ammettere la esistenza di queste combinazioni: tuttavolta convengo, esservi alcuni casi che paiono a favore di essa. Riferirò di presente le principali ragioni che oppongonsi a questo modo di vedere. Gay-Lussac trovò che quando si mette, p. e., l'ossido mercurico a contatto coll'acido idrocianico, si svolge dell'acqua, e ottiensi un corpo altre volte considerato come un prussiato mercurico, ma non contenente, giusta le osservazioni di questo chimico, nè ossigeno, nè idrogeno, e non appartenente, per conseguenza, alla classe degli ossisali, quantunque es so rassomigli molto alle combinazioni dell'ossido mercurico con gli ossiacidi: se si mesce l'ossido mercurico coll'acido idrocianico acquoso, non vedesi più, a dir vero, effettuarsi la separazione dell'acqua; ma quando si evapora la dissoluzione, a segno di farla cristallizzare, ottiensi del pari la combinazione di cui parlammo la quale non contiene nè ossigeno, nè idrogeno. È adunque costante che l'acido idrocianico decompone l'ossido mercurico; l'idrogeno dell'acido si combina coll'ossigeno dell'ossido, il cianogeno col metallo assolutamente come avverrebbe all'ossido mercurico trattato col solfido idrico, colla sola differenza che il cianuro di mercurio si discioglie nell'acqua, mentre il solfuro di mercurio è insolubile. Noi ignoriamo frattanto se il cianuro di mercurio, disciogliendosi nell'acqua, la decomponga e si trasformi in idrocianato mercurico; siffatta questione è fin qua senza alcuna importanza per noi, poichè l'affinità che produrrebbe quest' effetto è sì debole, che la tensione dell'acqua all'aria libera basta a vincerla interamente. Si può dunque dire che le decomposizioni e ricomposizioni dell' acqua si fanno con tanta facilità come se esse non avvenissero. Quando si neutralizza l'acido idrosolfocianico, ch'è un liquido dotato di proprietà acide distintissime, con un carbonato potassico, i fenomeni sono i medesimi che sarebbero neutralizzando con un ossido qualunque; l'acido carbonico svolgesi con effervescenza e la reazione acida diminuisce per ogni nuova aggiunta

d'alcali, finchè il liquore divenga perfettamente neutro. Quando questo liquore è a sufficienza concentrato, ottiensi un sale cristallizzato, tanto somigliante al nitro, che si potrebbe confonderlo con esso. Questi cristalli hanno un sapore piccante, leggermente salato, al tutto al tutto come il nitro: essi facilmente si fondono senza abbandonare la propria acqua; e quando la massa fusa è fuori del contatto dell'aria, si può riscaldarla fino al rovente senza che si decomponga. Ma questo corpo, che ha una somiglianza sì straordinaria con gli ossisali, non contiene punto di ossigeno, e risulta dalla combinazione del potassio col solfo cianogeno. L'acido idrosolfocianico venne adunque decomposto durante la saturazione, il suo idrogeno si è combinato all'ossigeno della potassa, e si è formato un solfocianuro di potassio solubile. Lo stesso avviene quando si mesce una dissoluzione di soda caustica (ossido di sodio) coll'acido idroclorico concentrato; la base e l'acido si neutralizzano reciprocamente, svolgesi del calore per effetto della combinazione, e si precipita una polvere salina, ch'è un cloruro sodico, il quale non contiene nè ossigeno, nè idrogeno; ciò che rimane nel liquido trasformasi colla evaporazione nella medesima combinazione. Se adunque esistesse un idroclorato sodico, questo sale non potrebbe sussistere che disciolto, e quando la soluzione si diseccasse all'aria, l'ossigeno e l'idrogeno, ch'entrano nella composizione della base e dell'acido, si unirebbono per comporre dell'acqua pel solo effetto della tensione dell'acqua stessa, la quale non poteva per altro produr questo effetto finchè essa medesima non avesse avuto origine.

Eccone un altro esempio. Il ferro prussiato di potassa cristallizzato (cianuro ferroso e potassico) contiene precisamente la quantità di acqua necessaria a produrre della potassa e dell'ossido ferroso col potassio e col ferro ch'esso contiene, e dell'acido idrocianico col cianogeno. Ma quest'acqua si volatilizza alla solita temperatura dell'aria, quando l'aria sia ben secca oppure nel vuoto, e lascia una combinazione di cianuro ferroso e di cianuro potassico, che

somiglia perfettamente ad un sale in efflorescenza. Si può forse supporre che l'ossigeno si separi dalla potassa e l'idrogeno dall'acido solo perchè si sopprima la pressione atmosferica, o per la mancanza del vapore acqueo nell'aria? e non sarebbe forse più naturale riguardare quest'acqua come acqua di cristallizzazione?

Tutti questi fenomeni dimostrano bastantemente essere molto più verisimile, nella più parte dei casi, che gl'idroacidi non si combinano come tali alle basi, ma ch'essi ne rimangono decomposti. Le proprietà di cui sono dotati non consistono adunque in ciò che essi saturino le basi, ma sì più tosto in ciò che essi le distruggono nella loro qualità di base. Ne segue che la proprietà di far l'uficio di acido non dipende nè dalla sostanza, nè dalla maniera con cui avviene la combinazione, ma indica soltanto uno stato contrario alla proprietà di esser base. Negl' idroacidi essa adunque dipende ad un tempo dalla grande ossidabilità dell' idrogeno e dall' affinità del radicale dell'acido per quello della base. Ne segue, che il radicale di un idroacido possede pochissime proprietà acide, o n'è affatto sprovveduto, poiché esso non può disossidare le basi senza il concorso dell' idrogeno.

Paragonando le combinazioni degli ossiacidi colle basi alle combinazioni degli idroacidi colle basi, noi troviamo, come fu già detto precedentemente, esistere fra esse una sì grande analogia, che non si potrebbero collocare in classi diverse di corpi senza dimenticare interamente le loro proprietà naturali. Ma, sotto il rapporto teorico, v'ha una grandissima differenza tra le combinazioni delle ossibasi con gli ossiacidi, e le combinazioni dei corpi combustibili coi radicali combustibili degl' idroacidi. La teorica potrebbe adunque ammettere alcune cose che la natura rifiuterebbe di ammettere.

Dulong tentò di fare sparire questa contraddizione, considerando tutti gli *acidi acquosi* come altrettanti *idroacidi*, cioè a dire attribuendo all'acido la quantità di ossigeno contenuta nell'acqua, e for-

mante coll'ossigeno e col radicale combustibile dell'acido, il radicale composto d'un idroacido, vale a dire, un corpo alogeno. Quindi l'acido solforico acquoso sarebbe, secondo lui, un idroacido composto d'idrogeno e di un corpo alogeno, il quale conterrebbe, nella medesima quantità di solfo, un terzo più di ossigeno che l'acido solforico anidro. Allorchè questo idroacido si combina con un metallo, p. e., col potassio, l'idrogeno solo è reso libero e 'l potassio combinasi col corpo alogeno composto. La combinazione in tal modo ottenuta non si dee considerare, secondo questa teoria, come un composto di potassa e di acido solforico anidro, ma come un composto di potassio e del radicale dell'idroacido. Allorchè questo acido è messo a contatto colla potassa, questa si riduce allo stato di potassio per l'azione dell'idrogeno e dell'acido e si *forma* dell'acqua, la quale, in conseguenza, non è più semplicemente *separata* dall'acido.

Dulong rese un gran servigio alla scienza ristabilendo, con queste sue viste, un' armonia nella teorica delle combinazioni saline, la quale sembrava esser distrutta dalle idee nuove sulla natura dell'acido idroclorico, e in generale dai fenomeni prodotti dagli idroacidi, e per l'esistenza dei sali aloidi.

Nel numero delle analogie sorprendenti che osservansi fra gli ossisali ed i sali aloidi, conviene notare la proprietà che possedono questi ultimi di formare dei sali acidi e dei sottosali, la cui somiglianza cogli ossisali corrispondenti è sì grande, che si potrebbe lasciarsi indurre da essa ad ammettere la stessa composizione in tutti.

Si formano dei *sali aloidi acidi* allorchè un sale aloido neutro combinasi, coll' idroacido del corpo alogeno ch' esso contiene, in guisa di produrre un sale che può separarsi sotto forma solida: per esempio, allorche il fluoruro potassico si combina coll'acido idrofluorico, o che il cloruro aurico produce un sale cristallizzabile coll'acido idroclorico. Questi sali acidi non sono peraltro numerosi;

noi gli chiamiamo, per evitare i nomi troppo lunghi, *fluoruro potassico acido, cloruro aurico acido.*

I sali aloidi basici sono più comuni. Si formano tutte le volte che un sale aloido neutro si combina coll'ossido del metallo contenuto nel sale, per esempio, quando il cloruro piombico si unisce all'ossido piombico. Questi sottosali offrono gli stessi multipli della base salificabile (cioè a dire dell'ossido) che gli ossisali basici, per guisa che l'ossido può contenere, o la stessa quantità, o due, tre, cinque volte altrettanto metallo che il sale aloido neutro, con cui è combinato. Si chiamano *basico, bibasico, tribasico,* secondo i multipli dell'ossibase, quando questi multipli sono, per esempio, 1, 2, 3. Così dicesi cloruro piombico basico, bibasico, ec. Invano si cercherebbe di distinguere, dal solo aspetto, questi sali basici, dagli ossisali basici: per esempio, il sotto solfato ferrico contenente dell'acqua, somiglia perfettamente alla combinazione di cloruro e di ossido ferrico contenenti pure dell'acqua (cioè al sotto muriato d'ossido di ferro, secondo l'antica teoria).

Bisogna osservare, inoltre, a proposito dei sali aloidi, che i metalli che possedono due ossidi salificabili, posseggono pure mai sempre due sali aloidi proporzionali ai due ossisali; e quando questi sali passano allo stato di sali basici, l'ossido meno ossigenato non si combina giammai col sale aloido corrispondente all'ossido più ossigenato, nè l'ossido più ossigenato col sale corrispondente all'ossido meno ossigenato; tutto è adunque assolutamente come per gli ossisali.

I sali aloidi doppi si formano:

1.º Per la riunione di due sali aloidi nei quali il corpo alogeno è lo stesso, ma in cui i metalli sono dotati di proprietà elettriche opposte: per esempio, per la combinazione del cloruro potassico col cloruro aurico, del fluoruro potassico col fluoruro silicico, ec. La nomenclatura di questi sali doppi presenta delle difficoltà quando vuolsi unire la brevità alla chiarezza. Si può dire *cloruro doppio aurico e potassico, fluoruro doppio silicico e potassico,* oppure *cloruro aurico potassico, fluo-*

ruro silicico potassico. In quest' ultimo caso, se le basi non sono allo stesso grado di combinazione, si dice, per esempio, *cloruro ferroso potassico* e *cloruro ferrico potassico*, per distinguere le combinazioni del cloruro potassico col cloruro ferroso o ferrico.

2.° Per la combinazione di due sali aloidi, contenenti lo stesso metallo, con corpi alogeni differenti: tali sono i sali doppi di fluoruro e di cloruro baritici, di fluoruro e di cloruro piombici, chiamati *cloro-fluoruro baritico, cloro-fluoruro piombico.*

Ma v' ha inoltre una specie di sali doppi, formati di un sale aloido e di un ossisale. Di questo genere sono, per esempio, la combinazione del cloruro piombico col carbonato piombico, quella del fluoruro calcico col silicato calcico, del fluoruro alluminico col silicato alluminico (*topazio*), e i sali doppi, scoperti è poco da Woehler, che risultano dalla combinazione del nitrato argentico, sia col cianuro argentico, sia col cianuro mercurico. L' esistenza di questi sali doppi dimostra bastantemente quanto sarebbe inesatto non considerare i sali aloidi come altrettanti sali (*).

II. *Sali amfidi.* Di questi sali non si sono esaminate fino ad ora che due specie, gli ossisali ed i solfosali. Di altre due specie noi sappiamo soltanto che esistono.

(*) Prima di lasciare questa parte importante della chimica teorica, esporrò in poche parole le opinioni ricevute altra volta, e presentemente abbandonate, sulla natura dei sali aloidi, e principalmente su quella dei muriati. I chimici fino ad oggi riguardavano i muriati come ossisali. Quando decomponevasi il sal marino coll' acido solforico acquoso, si ammetteva che questo, in virtù d' un'affinità più forte per la soda, che allora supponevasi esistere nel sal marino combinata coll' acido muriatico, scacciasse questo acido, il quale combinavasi coll' acqua dell' acido solforico e produceva l' acido muriatico acquoso, che svolgevasi allo stato di gas. L' acido idroclorico dei chimici moderni è adunque identico all' acido muriatico acquoso di Lavoisier. L' acido muriatico propriamente detto da questi chimici, che rimarrebbe, supponendo il gas acido privo di acqua, vale a dire l' acido che ammettevasi combinato nel sal marino colla soda, non potevasi ottenere in istato isolato. Si pensava che ciò dipendesse perchè le affinità di quest' acido fossero troppo forti per essere vinte da una semplice affinità, e che occorresse mai sempre l' esistenza di un corpo ossidato, con cui potes-

I. *Ossisali.* Questa classe contiene il maggior numero dei corpi su i quali si esercita la chimica. Distinguonsi in *acidi neutri o basici.* Gli ossisali acidi sono distinti dai multipli dell' acido. Quando la base è combinata con uno e mezzo, due, quattro volte altrettanto acido che ve n' ha nel sale neutro, si chiamano, per esempio, *sesquicarbonato*, *bisolfato*, *quadrossalato.* Allorchè al contrario contengono un eccesso di base, il multiplo di questa base, che può essere uno e mezzo, due, tre, quattro e sei, rare volte di più, viene ugualmente indicato dal nome; perciò dicesi *acetato sesquirameico, birameico, trirameico, nitrito quadripiombico, solfato seiferrico.*

se l' acido muriatico puro combinarsi, come, per esempio, l' acqua dell' acido solforico acquoso, oppure anche soltanto l' esistenza dell' ossigeno, col quale l' acido passava ad un grado superiore di ossidazione, costituente ciò che dicevasi *acido muriatico ossigenato*, conosciuto oggidì sotto il nome di cloro. Cercavasi, d' altra parte, di ripristinare il gas acido muriatico, ossia l' acido muriatico acquoso, cioè d' isolare il suo radicale mediante un corpo dotato d' una possente affinità per l' ossigeno, come è il potassio; l' idrogeno contenuto nell' acqua dell' acido muriatico si riduceva solo e si separava, mentre l' acido muriatico anidro si combinava colla potassa prodotta, in guisa di dare origine ad un muriato, sale in cui l' affinità della base per l' acido, aggiunta a quella dell' ossigeno pol radicale dell' acido, rendeva l' affinità di questo insormontabile. Necessariamente la potassa era nella quantità precisamente bastante per la saturazione dell' acido muriatico; poichè l' acqua degli acidi acquosi contiene, come abbiamo già veduto, altrettanto ossigeno che ciascuna delle basi che neutralizzano l' acido. E allorchè si tentava di decomporre il grado superiore di ossidazione dell' acido muriatico (il gas acido muriatico ossigenato) col mezzo del potassio, questo vi trovava esattamente la proporzione di ossigeno necessaria alla formazione della quantità di potassa occorrente a saturare l' acido muriatico supposto, e convertirlo in sale. Quindi questa teorica era in qualche modo fondata sulla impossibilità di decomporre l' acido muriatico per tal modo.

Risulta da quanto abbiamo detto, che questo ordine di cose era realmente possibile, e che siccome esso accordasi in tutti i punti colle leggi delle proporzioni chimiche, potevansi prevedere *a priori* le combinazioni dell' acido muriatico coll' ossigeno, coll' acqua e colle basi salificabili, e determinare con certezza la formazione dei sali neutri e dei sottosali, nonchè la loro composizione quantitativa. Ci volevano motivi i più convincenti per abbandonare la teorica ricevuta, ed adottarne un' altra, che, quando venne per la prima volta spiegata, sembrava avere ben poca analogia con tutto ciò che credevasi di sapere sulla natura e sulla composizione dei sali.

Il cloro era riguardato come un grado superiore di ossidazione dell' acido muriatico, risultante dalla combinazione del radicale sconosciuto con una volta e mezza altret-

Paragonando la capacità di saturazione dell' acido alla quantità di ossigeno ch' esso contiene, si possono calcolare le proporzioni nelle quali esso può, o non può, essere soprassaturato di base. Per esempio, l' acido solforico, ed in generale tutti gli acidi che, nelle loro combinazioni neutre, contengono tre volte altrettanto ossigeno che ne contiene la base, si combinano di rado con due volte e non mai con quattro volte altrettanta base che ve n' ha nel sale neutro; ma essi ne prendono una volta e mezzo, tre, sei e dodici volte altrettanta. Al contrario, gli acidi che contengono due o quattro volte altrettanto ossigeno che ne contiene la base che gli neutralizza, non si combinano

tanto ossigeno che ne conteneva l' acido muriatico, la cui capacità di saturazione sembrava permettere di calcolare, con molta probabilità, la quantità di ossigeno ch' esso conteneva, e ch' era doppia di quella della base che lo neutralizzava. Nell' ossido di cloro, ammettevansi due volte altrettanto ossigeno che nell' acido muriatico, e siccome, nè il cloro, nè l' ossido di cloro non potevano combinarsi con corpi ossidati, senza produrre in essi una trasmutazione dell' ossigeno, il che è una caratteristica proprietà dei surossidi, io mi trovava condotto a considerare il cloro secondo la teoria lavoisieriana, e distinguerlo col nome di surossidulo, distinguendo l' ossido di cloro con quello di surossido del radicale dell' acido muriatico. Gli acidi del cloro venivano considerati come altrettanti gradi ancor più elevati di ossidazione, e chiamati acido muriatico ossigenato, acido muriatico iperossigenato o surossigenato. Sicuramente questo corpo offriva una particolarità di cui non aveasi alcun altro esempio, quella di costituire, nel suo primo grado di ossidazione, un acido possente, mentre il secondo ed il terzo grado erano privi della proprietà di unirsi agli ossidi, e i tre gradi seguenti poi formavano degli acidi.

Thenard e Gay-Lussac dimostrarono i primi che l' analisi non potendo manifestare la esistenza dell' ossigeno nè nell' acido muriatico, nè nell' acido muriatico ossigenato (il cloro), le cose potevano essere ben altrimenti di quello che aveasi fin allora creduto. In questa occasione, essi stabilirono le basi della presente teoria sul cloro e sulle sue combinazioni; tuttavolta accordarono che l' altra ipotesi avea in suo favore la perfetta analogia dei muriati (cloruri) cogli ossisali in generale. Humphry-Davy si occupò di questo argomento alla stessa epoca (nel 1810), e insistè a dimostrare con investigazioni interessantissime, che la sola maniera esatta di considerare la natura di questi corpi era quella di riguardare il cloro come un corpo semplice. La circostanza che il carbone non può nè decomporre, nè alterare il gas cloro a nessuna temperatura, era uno degli argomenti che opponevansi con maggior forza contro l' idea che il cloro fosse un surossido. Tuttavia i partigiani della prima teoria obbiettarono che una combinazione di acido muriatico anidro e di ossido o di acido carbonico, nella proporzione che risulterebbe dalla decom-

giammai, nei sali basici, con una volta e mezzo o tre volte altrettanta base che trovasi nel sale neutro, ma sempre con due, quattro od otto volte altrettanta. Ciò combacia con una regola che soffre pochissime eccezioni, secondo la quale *due corpi ossidati si combinano sempre l' uno coll' altro in tali proporzioni, che la quantità di ossigeno contenuto nell' una, è un multiplo per un numero intiero di quella che trovasi nell' altro ossido.* Ora non sarebbe così, se, per esempio, l'acido solforico ammettesse nei suoi sali basici quattro volte altrettanta base che nei suoi sali neutri.

Talvolta un acido si combina con due basi, tal altra una base si combina con due acidi. I sali che da queste combinazioni risultano

posizione del surossidulo, non esisteva probabilmente, e che, in conseguenza, i due corpi non potevano agire l' uno sull' altro. Ma anche questa ultima difficoltà disparve allorchè Faraday ebbe scoperto fino a tre combinazioni di cloro e di carbonio, delle quali abbiamo già parlato a suo luogo. Quindi le idee di Davy sulla natura dell'acido muriatico più non tardarono ad essere adottate dalla maggior parte dei chimici di Europa. Per un certo tempo io rimasi quasi il solo che non fosse persuaso convenire di dare a questa dottrina la preferenza; e procurai di dimostrare, sì col confronto delle due teoriche, sì con esperimenti di fatto, che la mancanza di prove, in favore della possibilità di decomporre il cloro gasoso, era bilanciata dalla mancanza di analogia di composizione fra combinazioni che hanno la maggiore rassomiglianza, riguardo alle proprietà fisiche e chimiche: per esempio, fra il nitrato ed il cloruro piombici, il nitrato sodico ed il sal marino, ec. Ma le eccellenti indagini di Gay-Lussac sul cianogeno, sull' acido idrocianico e sui cianuri (i cianuri erano stati considerati fino allora come altrettante combinazioni di ossibasi con un ossiacido ignoto, l' acido prussico), provarono incontrastabilmente che la nuova teorica del cloro e delle sue combinazioni trovavasi verificata, in tutta la sua estensione, anche nel cianogeno, nell' acido idrocianico e nei cianuri. Il perentorio argomento a favore dell' altra teoria, la mancanza cioè di analogia cogli ossisali, fu quindi pretermesso, e divenne evidente che l' ossigeno non entra come un elemento necessario in tutti i corpi che sono dotati delle proprietà di un sale. Da questo momento fu incontrastabile che doveasi preferire la nuova teoria. Ne seguiva naturalmente che tutti i sali nei quali l' esistenza dell'ossigeno non potevasi dimostrare col mezzo dell' esperienza, doveansi considerare come altrettanti sali della stessa natura delle combinazioni del cloro coi metalli, e che, in conseguenza, gli ioduri ed i fluoruri appartenevano alla classe dei sali aloidi. Egli è manifesto che precisamente (perchè questi comprendonsi tra i sali) la scoperta dell' ossigeno in uno di questi corpi, di qualunque importanza essa fosse in sè stessa, non apporterebbe che una assai lieve modificazione nel sistema chimico.

si chiamano *doppi*. Di questo numero sono l'allume, composto di solfato potassico e di solfato alluminico; il sale di Seignett, composto di tartrato potassico e di tartrato sodico, ecc. I sali doppi prodotti da due basi ed un acido, sono i più comuni; si possono chiamare *sali doppi ad un solo acido*. Quelli che contengono una base con due acidi, si possono chiamare *sali doppi ad una sola base*. La nomenclatura degli ossisali doppi può essere tratta da quella dei *sali aloidi doppi*. Quindi l'allume può chiamarsi *solfato doppio alluminico e potassico*, oppure *solfato alluminico potassico*; si può dire *solfato doppio ferroso e potassico*, oppure *solfato ferroso potassico*; *solfato doppio ferrico e potassico*, oppure *solfato ferrico potassico*. Del resto, quando un sale doppio ha un nome triviale, generalmente conosciuto, adoprasi questo nome per la brevità. Quindi si dice *allume* piuttosto che solfato alluminico potassico.

Non si conosce esempio bene dimostrato di sali che contengano più di tre principii costituenti.

La quantità di base necessaria a saturare un acido, è sempre in un rapporto determinato colla quantità della stessa base che occorre a saturare un altro acido; di maniera che, conoscendo le proporzioni degli elementi di alcuni sali, si possono dedurne con bastante certezza le loro proporzioni in altri sali, dei quali ignorasi la composizione quantitativa. Così la quantità di potassa, che satura 100 parti di acido solforico, sta alla quantità di soda, che satura la stessa quantità di quest'acido, come la quantità di potassa sta a quella di soda che occorre a neutralizzare 100 parti di acido nitrico. La causa di questa proporzionalità si è, che gli acidi hanno per tutte le basi la medesima capacità di saturazione, ossia, in altri termini, *le quantità delle differenti basi, che saturano un dato peso del medesimo acido, devono sempre contenere la medesima quantità di ossigeno*. Per esempio, la capacità di saturazione dell'acido solforico essendo 19,96, e quella dell'acido nitrico 14,76, ne segue che la quantità di potassa che

contiene 19,96 di ossigeno, sta ad una quantità di soda o di barite, o d'una base qualunque contenente 19,96 di ossigeno, come una quantità di potassa che contiene 14,76 di ossigeno, sta ad una quantità di soda o di qualunque altra base che contenga ugualmente 14,76 d'ossigeno. Ne segue che due sali neutri disciolti nell'acqua, mesciuti insieme, conservano la loro neutralità anche quando si decompongono.

È evidente che quando si conosce la capacità di saturazione di un acido è facile calcolare quanto questo acido esiga di ciascun corpo ossidato, del quale si conosce la quantità di ossigeno, per formare secolui una combinazione neutra; e il risultato di questo calcolo è sempre più certo che quello d'un'analisi immediata, perciocchè il calcolo è fondato su analisi che conducono al risultato più certo coi mezzi più facili. Reciprocamente, la capacità di saturazione di un acido essendo conosciuta, si può calcolare, dalla quantità di base che occorre a neutralizzare questo acido, la proporzione di ossigeno che entra nella composizione di questa base. Con tal mezzo si pervenne a conoscere esattamente la quantità di ossigeno contenuta in varii ossidi che non potevano essere analizzati immediatamente. La sola cosa che non si può calcolare in un sale, si è la proporzione d'acqua di cristallizzazione ch'esso contiene; è necessario riconoscerla per via di sperienze, e quantunque la quantità di ossigeno ch' entra nella composizione di quest'acqua sia sempre un multiplo, e di rado un summultiplo della quantità di ossigeno della base, questo multiplo è peraltro variabilissimo nei differenti sali dalla stessa base prodotti.

Ciascun acido può formare un sale con ciascuna base. Per altro questa regola è soggetta ad alcune eccezioni; per esempio, l'allumina non si combina coll'acido carbonico. Trovasi dunque il numero degli ossisali semplici, moltiplicando il numero degli acidi per quello delle basi; ma questo numero può crescere pressochè all'infinito, aggiungendovi i sali doppi. Si fanno ascendere a più di

due mille gli ossisali; non v'ha che un piccolo numero di questi sali che sieno stati studiati, e molti che potrebbero esistere non vennero forse giammai preparati. Un grandissimo numero di essi non offre alcun interesse, e non merita una descrizione particolare.

Varii autori classificarono i sali secondo i loro acidi, ed altri secondo le loro basi: poco importa con qual ordine si studino i sali alcalini; ma i sali terrosi al contrario, e sovrattutto i sali composti di ossidi metallici propriamente detti, sono piuttosto caratterizzati dalla base che dall'acido; io li distribuirò dunque secondo le basi.

Inoltre eransi distinti gli ossisali in sali *neutri*, nei quali l'acido e la base si sono l'un l'altro completamente saturati: i sali alcalini ed una parte dei sali terrosi sono di questo numero; ed in sali detti *salia media* nei quali l'acido non è saturato dalla base quanto basta, perchè cessi di reagire come un acido; molti sali terrosi e la più parte dei sali metallici appartengono a questa classe. Oggidì tale divisione non viene più seguita, e si collocano ordinariamente tra i sali neutri tutti quelli nei quali l' ossigeno dell' acido sta a quello della base nella stessa proporzione dell' ossigeno che esiste nelle combinazioni le più neutre, che un acido possa formare cogli alcali o colle terre alcaline. A tal modo noi riguardiamo l' allume come un sale neutro, quantunque esso arrossi fortemente la carta di tornasole, perciocchè l' ossigeno dell' acido solforico vi si trova, siccome nel solfato potassico o sodico neutro, triplo di quello delle due basi prese insieme; l'allumina, che appartiene al numero delle basi deboli, non neutralizza tutte le proprietà dell'acido, il che fa che l' allume abbia un sapore acido ed arrossi la carta di tornasole.

Gli ossidi hanno la stessa tendenza a combinarsi fra loro che hanno i metalli ed i metalloidi; ordinariamente trovasi che gli ossidi si combinano soprattutto nelle proporzioni nelle quali i loro radicali si uniscono a preferenza. Per questa ragione ordinariamente i solfuri, i seleniuri e gli arseniuri corrispondono ai solfati, ai seleniati ed agli arseniati neutri, e generalmente la tendenza che han-

no gli ossidi a combinarsi insieme, dipende da quella dei radicali, in guisa che l' intervento dell' ossigeno non fa che aumentare questa tendenza, e renderla più attiva attesa la maggiore solubilità degli ossidi i quali agiscono meglio gli uni sugli altri allorchè sono allo stato liquido.

In generale, quando un metallo ha varii ossidi che facciano l' ufficio di base, quello che è al minor grado di ossidazione costituisce la base più forte: per esempio, il ferro ed il manganese. Ma alcuni di questi ossidi sono posti sul limite tra le basi salificabili ed i sottossidi, e, in tutti i metalli di questa classe, l' ossido in *ico* ha più energia come base, che l' ossido in *oso*; il mercurio, il rame ed il platino sono di questo numero. Questa circostanza sembra avere un legame colle proporzioni che esistono nella composizione di questi ossidi; offrirò su tale argomento alcune maggiori spiegazioni allorchè dovrò trattare della teorica atomistica.

Quando s' introduce nella soluzione d'un sale metallico neutro, un altro metallo la cui affinità per l' ossigeno sia maggiore di quella del metallo disciolto, questo si precipita sotto forma metallica; mentre l' altro si discioglie. La soluzione rimane neutra, nessuna porzione di acido è resa libera, e non si ossida del metallo aggiunto, se non la quantità necessaria alla saturazione dell'acido (*). Questa circostanza dipende, come ho già detto, da ciò che ciascun acido esige la stessa quantità di ossigeno nella quantità di ciascuna base che è necessaria alla sua neutralizzazione, di maniera che, nel sale metallico che rimane decomposto, l' acido e l'ossigeno della base rimangono gli stessi, mentre il radicale metallico della base cede il suo luogo ad un altro.

(*) Devesi per altro osservare, che quando si continua l'esperienza, finchè la totalità del metallo disciolto sia precipitata, si stabilisce, fra il metallo precipitato ed il metallo precipitante, un' azione elettrica in virtù della quale il metallo precipitante si ossida a spese dell' acqua, senza che il liquido contenga l'acido necessario a disciorre l'ossido formatosi.

II. *Solfosali*. I gradi di solforazione dei metalli elettropositivi, che corrispondono alle ossibasi (cioè a dire quelli che risultano dalla mutua decomposizione dell'ossibase e del gas solfido idrico), fanno l'ufficio di base nei solfosali. I gradi superiori di solforazione dei metalli elettropositivi non possedono questa proprietà, e si comportano a tal riguardo come i surossidi; essi non si combinano con alcun altro solfuro, ma possono cedere il loro eccesso di solfo ad altri metalli. I gradi di solforazione dei metalli elettronegativi, la cui composizione è proporzionale a quella degli acidi metallici, si combinano alla maniera degli acidi coi solfuri elettropositivi, in modo tale e in tali proporzioni, che se il solfo venisse cangiato contro un simile numero d'atomi di ossigeno, si otterrebbe uno dei sali che gli stessi radicali producono allo stato ossidato.

Al modo stesso che gli ossidi elettropositivi si combinano talvolta gli uni cogli altri, certi solfuri elettropositivi si combinano insieme. Così il solfuro di ferro si unisce al solfuro di rame. La natura ci offre un gran numero di queste combinazioni, nel regno minerale, sotto forma cristallina. La composizione della più parte di questi corpi è tale che essi trasformansi, coll' ossidazione, in un solfato doppio. Essi corrispondono ai sali doppi di due basi con un acido. Rarissime volte trovansi tre di questi solfuri riuniti, in guisa che il composto possa riguardarsi come una vera combinazione.

La nomenclatura dei solfosali si modella interamente su quella degli ossisali, per cui sarebbe inutile insistere maggiormente su tale proposito.

Si preparano i solfosali in più modi.

1.° Si discioglie un ossisale in piccolissima quantità di acqua, e si fa entrare nella soluzione una corrente di gas solfido idrico, finchè tutto l' ossisale sia decomposto; oppure si mesce questo ossisale con un solfoidrato ammonico, e si scaccia colla distillazione l' ammoniaca resa libera e il solfo idrato in eccesso. In questa operazione, l' ossisale trasformasi in solfo sale, e l' idrogeno del solfido idrico produce della

acqua coll' ossigeno del sale. Ma non è applicabile che ai sali degli acidi metallici, e non riesce coi nitrati, coi carbonati o coi fosfati.

2.º Si prende, per esempio, una soluzione acquosa di solfuro di potassio, e vi si aggiugne un solfuro metallico elettronegativo, il quale si discioglie nel liquore, finchè il solfuro di potassio sia saturato: si adopera poi questo sale per ottenere delle doppie decomposizioni cogli ossisali, vale a dire, per convertire in solfosale il radicale di un'altra base combinata con un ossiacido.

3.º Si mesce il solfoidrato potassico disciolto nell' acqua col solfuro elettronegativo in polvere; questo si discioglie, scaccia il gas solfido idrico con effervescenza, assolutamente allo stesso modo come quando il gas acido carbonico viene scacciato da un ossiacido più forte.

4.º Si fa disciogliere il solfuro elettronegativo nella potassa caustica; il metallo del solfuro si ossida a spese dell' alcali, e si converte in acido, di cui la combinazione con un'altra parte della potassa dà origine ad un ossisale. Il potassio ripristinato si unisce al solfo, separatosi dal metallo elettronegativo, e produce un solfuro di potassio, il quale entra in combinazione colla porzione non decomposta del solfuro elettronegativo, e forma secolui un solfosale. A tal modo il solfido arsenioso si discioglie facilissimamente nella potassa caustica. Una parte del solfido si decompone, il suo arsenico si ossida a spese della potassa, e produce dell'acido arsenioso, mentre il solfo, che l'arsenico abbandona, si combina col metallo della potassa per formare un solfuro di potassio; questo satura un'altra parte del solfido arsenioso, e ne risulta un solfo arsenito potassico. La dissoluzione che ottiensi a tal modo contiene sempre un ossisale mescolato con un solfosale. Nell' esempio qui citato, l' ossisale è un arsenito potassico; devesi considerare ch' è sempre il *metallo elettronegativo e non il solfo*, che, in tale circostanza, serve di radicale all' acido dell' ossisale (*).

5.º Quando si mesce il solfoidrato potassico disciolto nell'acqua

(*) I solfuri aurico, platinico ed iridico fanno eccezione a questa regola.

con un acido metallico, questo trasformasi, a spese del gas solfido idrico, in un solfuro metallico, che si combina al solfuro di potassio. Ma, siccome il solfido idrico non può produrre per l' ossidazione del suo idrogeno, a spese dell' acido metallico, una quantità di solfuro elettronegativo bastante a saturare il solfuro di potassio, una parte di questo solfuro è decomposta; il suo potassio passa allo stato di potassa a spese dell' acido metallico, mentre il metallo elettronegativo cangia il suo ossigeno contro il solfo del potassio.

La potassa così formata combinasi con una parte dell' acido metallico, e produce un sale, di guisa che è rarissimo trovarla allo stato libero nel liquido. Per ciò, in tal caso, formasi un ossisale nel tempo stesso che un solfosale. Se si fa l' esperienza col solfoidrato ammonico e coll' acido arsenioso, o coll' idrato stagnico, si si accorge che l' alcali è reso libero, poichè l' affinità dell' ammoniaca per l' ossido stagnico, o per l' acido arsenioso, è troppo debole perchè ne risulti un sale: per ciò il liquido esala un forte odore ammoniacale.

Nelle analisi si usano spessissimo i solfoidrati alcalini per separare gli ossidi metallici elettronegativi che vi si disciolgono la più parte dagli ossidi elettropositivi, i quali si convertono sì bene in solfuri, ma non vengono disciolti da' solfoidrati.

6.o Infine, si possono anche ottenere queste combinazioni per via secca, mescendo, ad esempio, il solfuro elettronegativo, in quantità conveniente, col carbonato potassico, e riscaldando il miscuglio in un crogiuolo coperto. L' acido carbonico viene scacciato, e l' alcali reagisce sul solfuro come per via umida; vale a dire, cambia una parte del suo ossigeno contro una parte di solfo, e produce un miscuglio fuso d' un ossisale di potassa e d' acido metallico con un solfosale risultante dalla combinazione del solfuro di potassio col solfuro metallico. Nella maggior parte de' casi, si possono separare questi due sali l'uno dall' altro per via di dissoluzione e cristallizzazione.

I solfosali preparati col secondo e col terzo metodo forniscono, mescendo le loro dissoluzioni acquose con un acido, del gas solfido idri-

co, che svolgesi con effervescenza, e del solfuro metallico che si precipita. È probabile che, in molti casi, questa decomposizione possa operarsi per guisa, che il solfido idrico e il solfuro metallico rimangano combinati, almen qualche tempo, e formino un acido doppio, simile a quel che risulta dalla combinazione del solfido carbonico col solfido idrico; ma quest'è un punto che per anco non venne esaminato abbastanza.

I solfosali preparati col quarto, quinto e sesto metodo, vengono decomposti dagli acidi, per guisa, che il solfuro elettronegativo si precipita senza sviluppo di gas solfido idrico, assolutamente come se fosse stato disciolto nell'alcali senza decomposizione, nè fosse stato precipitato che per la saturazione dell'alcali. Ciò deriva perchè il solfido idrico, il quale dovrebbe formarsi per l'ossidazione del solfuro di potassio a scapito dell' acqua, o non ha origine, od è decomposto al momento stesso della sua formazione, poichè il potassio s'impadronisce dell'ossigeno dell' acido metallico e cede il solfo al suo radicale. È per altro facile sovente dimostrar la esistenza del sale ad acido metallico, nel liquore, mescendo la dissoluzione, per esempio, coll' idrato rameico; il potassio del solfosale si ossida a spese dell' ossido rameico, e si precipita un solfosale che ha il solfuro rameico per base: trovasi allora l'acido metallico in dissoluzione nel liquore alcalino, che si può separare, colla feltrazione, dal solfosale rameico insolubile.

Come già dissi, si possono i sali dividere, sì secondo il loro elemento elettronegativo, in guisa, per esempio, di descrivere insieme tutt' i solfati; e sì dietro il loro elemento elettropositivo, tutti riunendo i sali formati da una sola base co' diversi acidi. Io scelsi a preferenza quest' ultimo metodo, poichè, nella maggior parte de' casi, la base del sale offre maggior interesse che il suo acido, riguardo al rapporto scientifico, farmaceutico e tecnologico. I sali hanno certi generali caratteri che dipendono da'loro principii costituenti, così che, tutti i solfati, per esempio, hanno de'caratteri che provengono sia dall'acido solforico, sia dal suo radicale, ch'è il solfo, e che tutti i sali di potassa, p. e., posseggono de'caratteri derivanti dalla potassa con qualunque acido essa sia

combinata. La cognizione di tali caratteri è importantissima, e principalmente riguarda il chimico pratico che, col loro soccorso, facilmente distingue quale specie di sale egli abbia tra le mani. Farò dunque in principio alcune parole intorno le proprietà che i sali debbono a' loro acidi; poi, esaminando i sali d'ogni metallo, indicherò i caratteri che derivano dalle lor basi.

A. *Sali aloidi.*

Cloruri. Per via umida gli si riconoscono da ciò, ch' essi formano, col nitrato argentico, un precipitato bianco insolubile in tutti gli acidi. Coll' acido solforico concentrato e col surossido di manganese, svolgon del cloro. Si riconoscono al cannello facendo fondere, nel fosfato ammonico-sodico, dapprima dell' ossido rameico, in guisa di saturar quasi tutto l' acido fosforico libero, poi un po' del sale che vuolsi saggiare: formasi un cloruro rameico e la fiamma si colorisce, per un istante, in azzurro intorno al globulo di vetro. Si può riconoscere un cloruro solubile mescendo una goccia della sua dissoluzione, sopra una lastra di argento ben liscia, con solfato rameico; e l' argento dopo alcun tempo si annera.

I cloruri acidi sono rarissimi. Ma esistono de' cloruri basici ne' quali i cloruri sono combinati con una quantità d' ossido dello stesso metallo, contenente 1, 2, 3 e 7 volte altrettanto metallo del cloruro.

Bromuri. Somigliano molto a' cloruri co' quali sono isomorfi. Per distinguerneli, si fa fondere un bromuro solido, in un tubo di vetro chiuso ad un' estremità, con un poco di bisolfato potassico anidro: svolgesi un miscuglio di gas acido solforoso e di vapori di bromo, nel quale quest' ultimo corpo è facile a riconoscere pel suo color rosso. Si scuopre la esistenza d' un bromuro disciolto, facendo giungere un po' di gas cloro nella dissoluzione, e aggiungendovi poscia dell'etere: questo allora diviene di un rosso-arancio. Colle

dissoluzioni d'argento, i bromuri forniscono un precipitato giallo pallido quasi bianco, che è un bromuro argentico. Trattati coll'ossido rameico al cannello e sull'argento, questi sali producono la reazione stessa che i cloruri.

Ioduri. Si riconoscono sotto forma liquida, versandovi dell'acido nitrico, o del cloro disciolti nell'acqua; essi lascian deporre dell'iodo, facile a distinguere al suo odore e pel color bruno ch' esso comunica al liquore. Avendone soltanto piccole porzioni, si riconosce l'iodo dal colore ch'esso fa prendere all'amido, il quale, secondo la quantità d'iodo, diviene rosso, bruno, nero od azzurro. Quando gl'ioduri son mescolati ai cloruri, è difficile produrre la reazione sull'amido; specialmente allorchè la quantità di iodo è piccolissima, perchè, aggiungendo al miscuglio l'acido nitrico, formasi l'acido cloroiodico, che non colora più l'amido. Disciogliesi allora l'amido in un poco d'acido solforico allungato e bollente, si mesce la dissoluzione col liquore che vuolsi saggiare, poi vi si versa una o due gocce d'acqua di cloro, e si rimesce bene il licore. È evidente che se il licore fosse troppo diluito, la reazione sull'amido diverrebbe tanto debole da non poter accorgersene distintamente. Del resto, io mi riporto a quanto dissi nel primo volume intorno i mezzi di scuoprir l'iodo, trattando di questo.

Al cannello si riconoscono gl'ioduri come i cloruri; al punto in cui si fan fondere nel fosfato, la fiamma acquista un bel color verde.

Facendo fondere un ioduro allo stato solido col bisolfato potassico, svolgesi un gas acido solforoso e un vapore di iodo: questo ultimo è facile a riconoscersi dal suo colore.

Fluoruri. La proprietà che posseggono questi sali d'intaccare il vetro quando si mescono coll'acido solforico, fornisce un eccellente criterio per riconoscerli. Se sono sotto forma liquida, vi si aggiunge l'acido solforico, si versa il liquore sopra un pezzo di vetro coperto d'uno strato di cera, su cui siasi disegnato o tolta in al-

cune parti la cera, e si lascia evaporare. Se non ci sono che piccolissime quantità di questo sale da saggiare, o che la sostanza che vuolsi esaminare non ne contenga che piccolissime porzioni, o nel tempo stesso rinchiuda dell'acido silicico, si evapora il liquore in un vetro da orologio (fatto di vetro inattaccabile dagli altri acidi); disciogliendo poi il sale nell'acqua, si scorgono delle tracce ben distinte sul vetro nel luogo ove la massa si è diseccata. Però è sempre meglio operar per via secca, secondo il metodo ch'io ho descritto trattando dell' acido idrofluorico.

Scuopresi pur la esistenza de' fluoruri riscaldandone un saggiuolo nell'estremità di un tubo di vetro aperto, nel quale si spinge la fiamma del cannello. Alcuni vapori acquosi che contengono dell'acido idrofluorico condensansi allora nel tubo, e lasciano macchie visibili, evaporandosi. Smithson tiene il campione con pinzette di platino immediatamente dinanzi l'apertura del tubo, ovvero prolunga questo con un semi-cilindro di platino, su cui poggia il pezzetto, e, nei due casi, dirige la fiamma del cannello nell'interno del tubo. In tal guisa si scuoprono ne' minerali picciolissime quantità di fluoro. I fluoruri che sono senza colore, hanno la proprietà, quando si immergon nell'acqua, di rifrangere la luce all'incirca quanto l'acqua medesima, così che vi dispajono per così dire. Le loro dissoluzioni neutre, quelle pur de' fluoruri di potassio e di sodio, non possono esser evaporate nè conservate in vasi di vetro, senza che questi non ne rimangano intaccati.

Alcuni fluoruri combinansi coll'acido *idrofluorico*, per produrre dei *sali acidi*; altri fluoruri formano dei *sali basici*, unendosi ad una quantità d'ossido del loro metallo, che contiene 1, 2 e 3 volte altrettanto metallo del fluoruro.

Borofluoruri. Forniscono, colla distillazione a secco, del gas fluorido borico, e lasciano un fluoruro. Stillandoli con acido solforico, forniscono, indipendentemente dal gas precedente, una certa quantità d'acido idrofluoborico liquido. Essi sono composti per gui-

sa, che il metallo elettropositivo vi si trova combinato con quattro volte altrettanto fluoro che nel fluoruro, e con la metà di boro che trovasi nell' ossisale neutro.

Silicofluoruri. Sottomessi alla distillazione secca, forniscono del gas fluorido silicico e lasciano un fluoruro. Trattati coll'acido solforico, svolgono del gas fluorido silicico in gran quantità. Gli alcali separano dalle lor soluzioni talvolta dell'acido silicico soltanto (sali a base alcalina), tal altra un fluoruro combinato con acido silicico (sali delle terre alcaline), infine anche un silicato (sali delle terre e degli ossidi metallici). La loro composizione è tale che il metallo elettropositivo vi è combinato con tre volte altrettanto fluoro che nel fluoruro, e colla quantità di silicio necessaria per produrre un ossisale, in cui l' acido silicico contenga due volte altrettanto ossigeno della base.

Cianuri. Si riconoscono alla lor proprietà di formare, co'sali di ferro, un precipitato azzurro carico (azzurro di Prussia), od un precipitato bianco, che s'inazzurra all'aria, anche quando il liquore contiene un grande eccesso di acido.

Solfocianuri. È facile riconoscerli del pari che i precedenti, poichè comunicano alle dissoluzioni de' sali ferrici un color rosso, che viene distrutto da un eccesso di acido. Aggiungiamò, tuttavolta, che questo color rosso viene del pari prodotto da alcuni acidi vegetali (acido meconico e sinapico), del pari che da alcune combinazioni ancor poco note del cloro e dell' iodo coll' acido fulminico.

B. *Ossisali.*

Solfati. I loro caratteri sono composti di quelli che appartengono al radicale e di quelli che spettano all' acido. I primi si trovano in tutti i sali degli acidi di solfo, gli ultimi sono caratteristici per l'acido solforico.

I caratteri che derivano dalla *esistenza del solfo* sono i seguen-

ti: il sale mesciuto colla polvere di carbone e riscaldato in un vase chiuso, trasformasi in solfuro: ciò avviene co'solfati degli alcali, delle terre alcaline e con un gran numero di solfati metallici; ovvero il sale svolge dell'acido solforico che sfugge, e la base rimane allo stato di ossido: ciò avviene col solfato di magnesia, co' solfati delle terre e di alcuni ossidi metallici. Se si opera sopra un solfato la cui base può formare un ossido salificabile, meno ossigenato, ottiensi ad un tratto un acido solforoso ed un solfuro. Per riconoscere la esistenza del solfo in una maniera positiva, si fanno gli assaggi seguenti. Si mesce la materia che vuolsi esaminare con carbonato sodico, e riscaldasi il miscuglio sopra un carbone, mediante il cannello al fuoco di ripristinazione. Formasi allora una certa quantità di solfuro di sodio, nel quale si riconosce la esistenza del solfo, togliendo il luogo del carbone in cui trovasi la massa fusa, mettendolo sovra un pezzo d'argento ben liscio e versandovi sopra alcune gocce di acqua. Il solfo annerisce tosto l'argento, o se la quantità di solfo è piccolissima, il metallo s'imbruna dopo alcuni istanti. Si possono anche aggiungere alcune gocce di acido alla massa fusa che trovasi sul carbone: sviluppasi allora un odore sensibilissimo di gas solfido idrico. Questo metodo, semplice ad un tempo e dilicato, venne proposto da Smithson. Un altro metodo, trovato da Gahn, conviene per riconoscere piccolissime quantità d'acido solforico, specialmente ne' minerali scevri di metalli. Esso consiste in fondere, al fuoco di ripristinazione, la materia da saggiare con carbonato sodico e con un piccolo pezzo di vetro od un poco di silice, ch'è utile far prima fondere colla soda. Ottiensi allor del solfuro di sodio disciolto nel vetro, che è senza colore finch'è caldo, ma che divien giallo o rosso raffreddandosi. Se la quantità d'acido solforico contenuto nella sostanza esaminata è poco considerabile, il vetro rimane trasparente: nel caso contrario, diviene opaco.

I caratteri *dovuti alla esistenza dell' acido solforico* sono i se-

guenti: il sale disciolto, mescolato colla dissoluzione d' un sale baritico, fornisce un precipitato di solfato baritico, totalmente insolubile nell' acqua e negli acidi. I solfati insolubili nell' acqua vengono disciolti dall' acido idro-clorico e precipitati da una dissoluzione di cloruro baritico. Si deve osservare, a tale proposito, che quest' ultimo sale viene precipitato da tutti i liquori fortemente acidi; e che, per conseguenza, la dissoluzione acida dev' esser molto allungata prima di aggiungerci il cloruro baritico. L' insolubilità del precipitato, negli acidi, dev' essere provata a parte : d' altronde, si può, per maggior sicurezza, riscaldare questo precipitato sì come io dissi, per riconoscere la esistenza del solfo.

L' acido solforico forma, con un piccolo numero di basi, de' sali acidi , ne' quali la quantità d' acido è raddoppiata (bisolfati) ; esso forma, con un grandissimo numero di basi, alcuni sottosali, ne' quali vi hanno tre volte, sei volte e di rado due volte altrettanta base che nei sali neutri.

Iposolfati. Allo stato solido, si riconoscono questi sali perchè danno dell' acido solforoso quando gli si calcinano, e lasciano un residuo di solfato neutro. Facendo bollire la dissoluzione degli iposolfati coll' acido solforico, svolgono dell'acido solforoso, senza lasciar deporre punto di solfo e senza che il liquore s'intorbidi. Non si conoscono con certezza le proporzioni nelle quali l' acido iposolforico s' unisce alle basi per produrre de' sattosali e de' sali acidi : tuttavia, secondo Heeren, quest' acido sembra seguire sotto tale rapporto le stesse leggi dell' acido nitrico.

Solfiti. Essi hanno un sapore particolare, proprio dell' acido solforoso, che è sensibile, anche quando questi sali sono mescolati con un eccesso di base. L' acido solforico che ci si aggiunge fa nascer l'odore dell' acido solforoso senza il concorso del calore, e senza che il licore s'intorbidi. Disciolti nell'acqua, assorbono dell'ossigeno, e si convertono in solfati. Riscaldati, allo stato solido, in vasi distillatorj, si decompongono per guisa, che i tre quarti del sale passano allo stato di

solfato, mentre l'altro quarto convertesi in solfuro metallico. Per tal ragione questi sali detonano leggermente col nitro.

L' acido solforoso sembra formare, cogli alcali, de' sali neutri, che contengono due volte altrettanto acido delle sue combinazioni neutre colle terre alcaline: esso in ciò rassomiglia a varj altri acidi deboli, per esempio agli acidi carbonico, molibdico e tunstico.

Iposolfiti. Sotto forma solida offrono gli stessi caratteri de' solfiti; ma quando si calcinano in vasi chiusi, una metà di questi sali passa allo stato di solfato, mentre l' altra metà è trasformata in solfuro metallico. Mesciuti, sotto forma di dissoluzione, coll' acido idroclorico, svolgono l' acido solforoso sensibile all' odore, e forniscono, dopo alcun tempo, un sedimento di solfo: riscaldando il liquore, il precipitato si forma prontissimamente. Si possono anche conoscere dal loro disciogliere il cloruro argentico di fresco precipitato prendendo un sapor zuccherino. Un liquore che non contenga solfato, ma un iposolfito, fornisce, mescendolo con una dissoluzione di nitrato argentico neutro, un precipitato bianco, che in poco tempo diviene bruno ed alfin nero. Dietro ciò, Pfaff riguarda il nitrato argentico come reagente sensibilissimo per iscuoprire gli iposolfiti. Allorchè questi sali si trovano in una dissoluzione mesciuti con solfosali o con un solfuro metallico solubile (fegato di solfo), non è facilissimo riconoscere la loro esistenza. Conviene in tal caso precipitare il solfo non ossidato con un sale piombico rameico; poichè queste basi formano, coll' acido iposolforoso, de' sali solubili, che si trattano in seguito, come già dissi, coll' acido idroclorico. Ignorasi in qual proporzione gli iposolfiti divengano acidi o basici.

Nitrati. Mesciuti colla polvere di carbone o con un altro corpo combustibile, detonano allorchè si riscaldano. Allo stato di dissoluzione, si riconosce la loro esistenza mescendo il liquore coll' acido idroclorico, aggiungendoci un po' d' oro battuto, e riscaldando: l' oro disciogliesi e il liquore si colorisce in giallo. Ma, siccome questa reazione può anche accadere co' seleniati, co' cromati, co' bromati e co' clorati, è me-

stiero far a quest' assaggio precedere la esperienza seguente: Disciogliesi un po' di solfato ferroso nell' acqua mesciuta di acido solforico; ci si aggiunge il liquore che vuolsi saggiare, e vi si mette del rame. Se il liquore contiene acido nitrico, acquista, dopo alcun tempo, un colore intenso, verdastro o brunastro, il quale deriva perchè il rame riconduce l' acido nitrico allo stato di gas ossido nitrico, che si discioglie nel sale ferroso e lo colorisce. Un altro metodo venne indicato da Liebig. Si discioglie dell' indaco nell' acido solforico, si neutralizza la dissoluzione con creta, e si aggiunge piccola quantità di questo liquore alla dissoluzione che vuolsi assaggiare e che fu già prima mesciuta coll' acido idroclorico. Una quantità d' acido nitrico uguale a $\frac{1}{500}$ del peso del liquore basta per trasformare in giallo il colore azzurro di alcune gocce di dissoluzione d' indaco. Ma quest' esperienza offre le stesse incertezze di quella coll' oro in foglie.

L' acido nitrico non forma sali acidi; ma produce de' sali con eccesso di base, che contengono due, tre e sei volte altrettanto di base che il sal neutro.

Nitriti. Essi forniscono le stesse reazioni dei nitrati, ma il miscuglio coll' acido idroclorico non discioglie l' oro; concentrato, questo miscuglio ha un colore giallastro, cui perde allungandolo d' acqua, ciocchè prova che questo colore non è dovuto alla esistenza dell' oro. I nitriti trattati coll' acido solforico spandono anche a freddo de' vapori rutilanti. Le loro dissoluzioni sviluppano lentissimamente del gas ossido nitrico facendole bollire in vasi distillatorj, e il sale trasformasi in nitrato: i due terzi del suo nitrogeno sfuggono allo stato di gas ossido nitrico, mentre un terzo convertesi in acido nitrico. A contatto dell' aria, i nitriti si cangiano, coll' ebollizione, in nitrati neutri.

Non si conosce alcun nitrito acido. Ne' nitriti basici ci ha 2 ovvero 4 volte altrettanta base che ne' sali neutri.

Fosfati. Allorchè questi sali sono allo stato solido, si riconosce la esistenza del fosforo, facendo fondere, al cannello, sul carbone, una piccola quantità del sale mescolato coll' acido borico; quando la mas-

sa non rigonfiasi più ed il vetro è in fusione tranquilla, ci si aggiunge un piccolo pezzetto di fil di ferro fino; poi riscaldasi il globulo quanto fortemente si può. L' acido fosforico viene ripristinato; ed il fosforo forma col ferro un fosfuro che fondesi in un globulo, che si ritrae coll' estremità di un coltello calamitato, dopo avere spezzato il vetro già raffreddato. Se il sale non contiene tanto fosforo da fondere tutto il ferro, il filo di ferro è più grosso ove la sua superficie è coperta di fosfuro fuso: questo effetto dev' esser contraddistinto da quella inuguaglianza che, quando il ferro non contiene fosforo, proviene dall' essersi ossidate le estremità, mentre nel mezzo rimase intatto.

Quando il fosfato è allo stato di dissoluzione, si scuopre l' acido fosforico aggiungendoci dell' acqua di calce che precipita del fosfato calcico, sotto forma d' una materia bianca, fioccosa e quasi gelatinosa, in cui si scuopre la esistenza del fosforo trattandola al cannello, con acido borico e con fil di ferro. I fosfati metallici insolubili nell' acqua, o quelli in cui la ripristinazione del metallo renderebbe il risultamento confuso, si disciolgono con un po' d' acido idroclorico, o si mescono con quest' acido; dopo di che si satura il liquor acido, a freddo, coll' idrato ferrico recentemente precipitato, lo si feltra e lo si fa bollire; precipitasi allora un sottosale ferrico, che contiene l' acido fosforico; se ne dimostra la esistenza come sopra, mediante l' acido borico e il ferro. Thenard e Vauquelin indicarono il seguente metodo per provare la esistenza del fosforo in un sale. Mettesi il saggiuolo al fondo d' un tubo di vetro chiuso, e dopo avere scacciata tutta la umidità, ci si aggiunge del potassio e riscaldasi: l' eccesso del potassio si sublima. Dopo il raffreddamento, si mette del mercurio nel tubo, lo si riscalda lentamente finchè il potassio sia combinato con esso, e lo si versa fuori del tubo; vi si soffia poi dell' aria umida, e si ritrae la materia dopo alcuni istanti; se contenesse del fosforo, spanderebbe un odore sensibilissimo di fosfuro d' idrogeno.

Un altro carattere de' fosfati consiste in ciò, che le loro dissoluzioni neutre, mescolate con nitrato piombico, danno un precipitato che,

fuso al cannello, conformasi, al punto in cui si solidifica, in faccette cristalline, proprietà particolare del fosfato piombico.

L' acido fosforico si combina, colle stesse basi, in un maggior numero di proporzioni che ogni altro acido, tranne l'acido arsenico che si comporta, sotto tale rapporto, come l'acido fosforico. Questo forma, da un lato, de' sali acidi, ne' quali la quantità d' acido è una volta e un terzo, una volta e mezzo, e due volte tanto grande quanto nel sale neutro; e, da altra parte, de' sottosali che contengono una volta ed un quarto, una volta ed un terzo, una volta e mezzo, due volte, due volte e mezzo e tre volte altrettanto di base che il sal neutro. Però l'acido non si combina con tutte le basi in queste proporzioni, ma solo con alcune; e molte di queste combinazioni non sono un prodotto dell' arte, ma della natura. Il più di frequente, ci ha in questi sali due volte altrettanto acido od una volta e mezzo altrettanta base che ne' sali neutri, ne' quali l' ossigeno dell' acido sta a quel della base come 5 a 2.

Fosfiti. Relativamente alla esistenza del fosforo, essi offrono gli stessi caratteri de' fosfati : ma ne differiscono poichè danno, colla calcinazione, del fosforo e del gas idrogeno, o del gas fosfuro d'idrogeno che s' infiamma, e lasciano per residuo un fosfato, avente d' ordinario una tinta rossastra, che dipende dalla esistenza d' un po' di fosforo, in uno stato particolare, nel quale non viene volatilizzato dal calore rovente. Le loro dissoluzioni hanno un sapore agliaceo d'acido fosforoso, ripristinano le soluzioni d' oro, d' argento e di mercurio co' quali si fanno riscaldare, e ne precipitano i metalli allo stato ripristinato. I fosfiti meno solubili, che si precipitano per doppia decomposizione, rimangono d' ordinario lungo tempo disciolti nel liquore, ma si precipitano quasi del tutto coll' ebollizione : molti di essi producono, quando riscaldansi in vase chiuso, un fenomeno di luce vivissima e passano allo stato di fosfato. Questo fenomeno è analogo a quello che presentano la zirconia, l' ossido cromico e varii altri corpi.

Esistono de' *sottofosfiti*, ne' quali la base moltiplicasi per 2 e per 4.

Ipofosfiti. Rassomigliano ai precedenti quanto alle reazioni del fosforo, ma se ne distinguono perchè non vengono come quelli precipitati dall'acqua di calce e dall'acqua di barite; sono tutti solubili nell'acqua, e si trasformano, colla calcinazione, in fosfati. I loro differenti gradi di saturazione non vennero studiati.

Clorati. Detonano fortemente quando riscaldansi con carbone o con un altro corpo combustibile: trattati coll'acido idroclorico, forniscono del cloro e dell' ossido clorico. Colla calcinazione, trasformansi in cloruri, svolgendo dell' ossigeno. Non si conosce in questi sali che un solo grado di saturazione.

Cloriti. Hanno l'odore e il sapore dell' acido cloroso, imbiancano e struggono i colori vegetali. L' acido idroclorico ne svolge del cloro o dell' ossido clorico. Se si fa passare il gas acido carbonico attraverso una soluzione che contenga un miscuglio di clorito e cloruro, i due sali vengono decomposti a poco a poco, e svolgesi del cloro. Questa reazione dipende perchè l' acido cloroso ossida, a misura ch'è posto in libertà, una parte del cloruro, per guisa che del cloro viene reso libero, e sfugge colla corrente di gas acido carbonico. Esistono de' sottocloriti ne' quali la quantità di base è raddoppiata.

Iodati. Detonano debolmente co' corpi combustibili, forniscono del gas ossigeno, quando si calcinano, e lasciano degli ioduri. Non si sa ancora se gli iodati abbiano differenti gradi di saturazione.

Borati. Decomposti dall' acido solforico allungato e bollente, lasciano deporre, col raffreddamento, delle pagliette cristalline d' acido borico; evaporando a secchezza il liquor acido, e facendo digerire la massa coll'alcoole, questo acquista la proprietà di dare una fiamma verde allorchè lo si brucia sovra un po' di cotone: il color verde è sempre sensibilissimo, almeno verso la fine, anche quando l'acido borico è in tanto piccola quantità da non potersi ottenere cristallizzato. Turner indica il metodo seguente per riconoscere, mediante il cannello, la esistenza di piccola quantità d' acido borico, combinato con altri corpi. Si mesce una parte di spato-fluore, ridotto in polvere fina colla levigazione,

con quattro parti e mezzo di bisolfato potassico secco; aggiungesi questo flusso ad un peso uguale della sostanza che vuolsi esaminare, già triturata: si umetta leggermente la massa, e la si fissa sulla cruna d' un filo di platino sottile e ricurvo, dopo di che la si riscalda al cannello, tenendola un poco nella punta della fiamma azzurra (vale a dire un po' più presso al lucignolo, che all' estremità della fiamma azzurra); al momento in cui la massa entra in fusione, essa si circonda d' un bel fuoco verde, se contiene acido borico; ma questo fenomeno passa rapidissimamente, di guisa ch' è mestieri cogliere l' istante in cui si manifesta, poichè non può venir riprodotto dalla medesima massa. Con tali metodi si riconosce sicurissimamente la esistenza dell' acido borico; ma del resto ci mancano reagenti per isolarlo quand' è in piccola quantità. La maggior parte de' borati sono fusibilissimi al cannello, e fondonsi con una specie di rigonfiamento prodotto dall' acqua che si volatilizza. Relativamente a' diversi gradi di saturazione dell' acido borico, io rimando a quanto fu detto trattando dell' acido borico.

Carbonati. Gli acidi li sciolgono con effervescenza, dovuta allo sviluppo dell' acido carbonico. La maggior parte di essi perdono colla calcinazione l' acido carbonico; gli altri l' abbandonano quando si calcinano fortemente, dopo averli mescolati con polvere di carbone: durante quest' operazione, svolgesi del gas ossido carbonico.

L' acido carbonico forma, colle basi, dei sali acidi, ne'quali l'acido è moltiplicato per $1\frac{1}{2}$ e per 2 de' sali basici che contengono due e quattro volte altrettanta base de' sali ne' quali l' ossigeno dell' acido è doppio di quel della base, e che d' ordinario si considerano come carbonati neutri.

Ossalati. Allo stato di dissoluzione gli si riconoscono pel precipitato che forniscono co' sali di calce, anche quando il licore è leggermente acido, e per la loro proprietà di precipitar l' oro allo stato metallico dalla sua dissoluzione bollente. Allo stato solido vengono decomposti colla distillazione, senza ridursi in carbone. Le basi che ri-

tengono l'acido carbonico al calor rovente (gli alcali fissi, la barite, la stronziana e la calce), rimangono allo stato di carbonato, e svolgono del gas ossido carbonico; le basi che perdono l' acido carbonico, ma che non possono essere ripristinate (la magnesia, le terre propriamente dette, gli ossidi manganeoso, cerioso e cromoso), rimangono allo stato di ossido, mentre svolgesi un miscuglio, a volumi eguali, di gas acido e di gas ossido carbonici : infine le basi che sono facili a ripristinare forniscono un residuo di metallo, con isviluppo di gas acido carbonico ; la maggior parte de' metalli sono in quest' ultimo caso (il piombo e lo zinco non vengono ripristinati che per metà, e lasciano de' sottossidi).

I sopraossalati contengono due o quattro volte altrettanto acido degli ossalati neutri. Esistono pure degli ossalati con eccesso di base, ma questi non vennero ancora studiati.

Silicati. Gli acidi ne precipitano l'acido silicico sotto forma d' una massa gelatinosa, semi-trasparente. I silicati alcalini disciolgonsi del tutto nell' acido, e lasciano indi deporre, coll' evaporazione, dell'acido silicico sotto forma di gelatina. Il miglior metodo per iscuoprir la esistenza dell' acido silicico ne' silicati insolubili, consiste a fonderli con tre o quattro volte il lor peso di carbonato potassico, e trattare la massa fusa coll' acido idroclorico allungato. Mesciuti con ispatofluore puro e con acido solforico, forniscono, colla distillazione, del gas fluorido silicico; ma è d' uopo far l' esperienza in vasi metallici. Al cannello si scuopre la esistenza dell' acido silicico, facendo fondere il sale con fosfato ammonico-sodico, in cui l' acido silicico non si discioglie che in piccolissima quantità, mentre la maggior parte nuota sotto forma di una massa gonfiata nel vetro, che diviene opalino col raffreddamento.

Riguardando come neutri i sali ne' quali l'acido silicico contiene tre volte altrettanto ossigeno che la base, esso forma de' sali acidi che contengono $1\frac{1}{3}$ e 2 volte altrettanto acido, e de' sali basici ne' quali la base è moltiplicata per $1\frac{1}{2}$, 3 e 6.

Acetati. Il miglior mezzo di riconoscere questi sali è mescerli, allo stato secco od in dissoluzione concentratissima, coll'acido solforico: svolgesi dell'acido acetico, facile a distinguersi pel suo odore. Trattati per via secca, si carbonizzano fornendo de' gas combustibili e dell'olio empireumatico.

Non si conoscono acetati acidi; ne' sottoacetati la base è moltiplicata per 3 e per 6.

Tartrati. Quando si mescono con bisolfato potassico, lascian deporre, dopo alcun tempo, cristalli di bitartrato potassico. Versando nella dissoluzione d'un tartrato piccola quantità d'una dissoluzione d'allume o d'un sale ferrico, ed aggiungendo un alcali al licore, non formasi alcun precipitato, quando ebbesi cura di metterci meno sale alluminico o ferrico che la quantità presunta d'acido tartrico può tenere in dissoluzione, poichè l'alcali ne precipiterebbe l'eccesso. È però da osservarsi che, dietro le sperienze di Henri Rose, la maggior parte delle materie organiche non volatili hanno la proprietà di ritenere una piccola quantità di ossido ferrico in dissoluzione. Per via secca si riconoscono questi sali all'odore caratteristico che svolge l'acido tartrico, quando si decompone ad una temperatura elevata.

Ne' surtartrati, l'acido tartrico è raddoppiato. Non si conosce che un solo tartrato con eccesso di base, il sotto-tartrato doppio antimonico e potassico: la composizione di questo sale fa presumere che l'acido tartrico segua, ne' sali basici, gli stessi multipli dell'acido fosforico.

Citrati. Non è facile riconoscerli da un carattere appartenente all'acido. Essi precipitano i sali piombici neutri, come fanno la più parte de' sali composti d'acidi vegetali: quando raccogliesi il precipitato e vi si versa sopra ammoniaca, esso disciogliesi, e ciò è una proprietà caratteristica del citrato piombico.

Non si è esaminato per anco se l'acido citrico abbia differenti gradi di saturazione.

Malati. La miglior guisa di riconoscerli consiste a trattarli col nitrato piombico, col quale danno, per doppia decomposizione, un malato piombico, sale le cui proprietà verranno descritte quando parleremo de' sali piombici.

L' acido malico ha differenti gradi di saturazione, le cui proporzioni relative non vennero per anco determinate in una maniera soddisfacente.

Benzoati. Il loro acido, poco solubile nell'acqua, viene facilmente reso libero quando si trattano coll'acido idroclorico o coll'acido solforico, e può facilmente essere riconosciuto per le sue proprietà. Inoltre, questi sali precipitano i sali ferrici in rosso di mattone. Non si conoscono benzoati acidi: ne' sotto-benzoati la quantità di base è tripla o sestupla.

Gallati. Si riconoscono perchè annerano le soluzioni de' sali ferrici, e le trasformano in inchiostro. Disciolti nell' acqua, si decompongono rapidamente, ingiallisconsi, divengono verdi ed infin bruni, dopo di che la base rimane combinata coll' acido carbonico, o con un' altra sostanza proveniente dalla decomposizione dell' acido.

I gallati seguono, ne'loro differenti gradi di saturazione, la stessa legge de' benzoati.

Mucati. Sono generalmente poco solubili; trattati coll' acido idroclorico forniscono un precipitato od un residuo d' acido mucico. I mucati diffondono, quando si calcinano, un odore analogo a quel de' tartrati.

Formiati. Esalano un odor di formiche, quando ci si versa sopra l' acido solforico. Se mesconsi col nitrato argentico, e riscaldisi lentamente il miscuglio, ripristinano l' argento. I loro differenti gradi di saturazione sono gli stessi che quelli degli acetati.

Succinati. Il loro sapore somiglia a quello dell'acido succinico; producono co' sali ferrici neutri un precipitato di color rosso pallido

particolare. I loro diversi gradi di saturazione sono come quelli degli acetati.

Cianiti. Vengono decomposti dall'acqua, e, quando sono insolubili, dagli acidi, per guisa che gli elementi dell'acido producono acido carbonico e ammoniaca, senz' alcun vestigio d'acido idrocianico.

Fulminati. Riscaldati, si decompongono, producendo una esplosione violenta e pericolosa. Gli acidi ossigenati gli decompongono con isviluppo sensibilissimo di acido idrocianico.

Cianati. Questi sali conosconsi da sì poco tempo, che nulla può dirsi delle generali lor proprietà.

Seleniati. Rassomiglian talmente a' solfati in tutti gli esterni loro rapporti, ch'è impossibile distinguerneli senza ricorrere alle reazioni chimiche; inoltre, i sali di queste due classi sono isomorfi. Per iscoprir l'acido selenico, basta trattare i seleniati al cannello; l' odore dell' ossido selenico si fa tosto sentire. Mesciuti con sale ammoniaco e riscaldati, forniscono del selenio: sui carboni ardenti detonano come il nitro, spandendo l' odore del selenio, e lasciano de' seleniuri. Facendoli bollire coll' acido idroclorico, svolgon del cloro, disciolgono l'oro e scolorano la soluzione d' indaco. Trasformansi allora in seleniti: i loro differenti gradi di saturazione sono come que' de' solfati.

Seleniti. È facile riconoscerli dall' odore ch' esalano riscaldati al cannello. Trattati coll' acido solforoso, forniscono del selenio, il cui colore è d'un rosso di mattone quando si opera a freddo, d'un grigio nero quando si fa bollire il miscuglio. Mescolati, allo stato solido, con sale ammoniaco, e riscaldati in vasi distillatorj, lasciano svolgere del selenio ripristinato dall' ammoniaca. Mescendoli con acido idroclorico, forniscono, col gas solfido idrico, un precipitato giallo, che si agglomera a un dolce calore, e diviene d' un rosso di fuoco colla diseccazione.

I seleniti neutri a basi alcaline posseggono, come i fosfati, gli

arseniati e i borati, un sapore alcalino e la proprietà di reagire alla maniera degli alcali. Tutti i seleniti neutri, le cui basi non sieno alcali, sono insolubili o pochissimo solubili. In questi sali, l'acido selenioso contiene due volte altrettanto ossigeno che la base. L'acido selenioso forma de' sali acidi a due gradi di saturazione. Negli uni, la base è combinata con due volte altrettanto acido che nel sal neutro, e tutti questi sali sono solubili nell'acqua. Alcune basi, per esempio, gli ossidi piombico, argentico, mercurioso e rameico, non formano seleniti acidi. In questa prima classe di surseleniti, ch'io chiamo *biseleniti*, per abbreviazione, l'acido contiene quattro volte altrettanto più ossigeno che la base. Quelli che hanno per base un alcali, reagiscono in una guisa più distinta, come gli acidi; e non si può ottenere combinazione perfettamente neutra fra l'acido selenioso e gli alcali, che mescendo delle dissoluzioni di selenito neutro e di selenito acido, fino a che il liquore più non offra reazioni: ma, coll'evaporazione, il sursale cristallizza, ed il sale, considerato come neutro, che rimane nella dissoluzione, reagisce alla maniera degli alcali.

Ne' surseleniti al più alto grado di saturazione, ch'io chiamo *quadriseleniti*, la base trovasi combinata con quattro volte altrettanto acido che ne' sali neutri. Questi sali son poco noti: si sa soltanto che ne esistono particolarmente a base alcalina.

L'acido selenioso ha, al contrario, pochissima tendenza a formar sali con eccesso di base: le stesse basi che danno facilmente de' sottosali con altri acidi, per esempio, l'ossido piombico, non producono sottoselenito, mediante digestione coll'ammoniaca caustica, sebbene il selenito piombico neutro perda una parte del suo acido colla distillazione, e lasci un sale basico; però l'acido selenioso forma facilmente un sottosale coll'ossido rameico. Non ho avuto occasione d'esaminare la proporzione relativa dell'acido e della base ne' sottoseleniti.

I seleniti sono generalmente soggetti, anche quando calcinansi len-

tissimamente, ad una decomposizione parziale, dovuta alla esistenza delle materie combustibili, che specialmente provengono dalla carta de'feltri e delle quali si mesce sempre una piccola quantità a questi sali, ogni qual volta si opera sovr'uno di essi. Una piccola parte dell'acido selenioso è decomposta, e del selenio rimane in combinazione col radicale della base. I sali alcalini comunicano allora una tinta rossastra all'acqua in cui si disciolgono, e gli acidi precipitano del selenio dalla dissoluzione. Disciogliendo i seleniti delle terre alcaline nell'acido idroclorico, del selenio, combinato con una certa quantità della terra alcalina, rimane sotto forma di fiocchi rossi. Non è lo stesso quando si mesce il sale, prima della calcinazione, con un po' di nitro, il cui acido trovasi allor decomposto in preferenza all'acido selenioso.

Se mesconsi de' seleniti alcalini o terrosi con polvere di carbone, e si riscaldi il miscuglio, il selenio viene ripristinato, ma rimane combinato col radical della base. Viene scacciato col calore rovente dalla combinazione colle terre propriamente dette. Queste decomposizioni non sono accompagnate da detonazione.

L'acido selenioso non comunica alle basi, alle quali si unisce, nessun sapore particolare. I sali alcalini ne hanno un debole e distintamente salato, somigliante a quello de' fosfati. Il sapore de' seleniti terrosi e metallici richiama quel della base, come avviene nei sali degli altri acidi.

Arseniati. Mediante il cannello, gli si riconoscono per l'odore che spandono al fuoco di ripristinazione. Fusi coll'acido borico e colla polvere di carbone nell'estremità chiusa d'un tubo di vetro, danno un sublimato d'arsenico metallico. La esistenza dell'arsenico essendo dimostrata, si può distinguere l'acido arsenico dall'acido arsenioso, pel precipitato bruno che il nitrato argentico fa nascere negli arseniati. Del resto, essi vengono, come i fosfati, precipitati dall'acqua di calce; il precipitato diffonde l'odore d'arsenico quando lo si riscalda al cannello. Gli arseniati insolubili, disciolti nell'a-

cido nitrico, forniscono, coll'acetato piombico, un precipitato di sotto-arseniato piombico, che fondesi al cannello, e si ripristina con un fortissimo sviluppo d'arsenico. Soprassaturando d'acido un arseniato, e diluendo con molt'acqua il licore, è difficilissimo precipitarne l'acido col gas solfido idrico, e non ci si perviene che con un'azione prolungata: la decomposizione si effettua con molto maggiore facilità quando la dissoluzione è concentrata. Il precipitato è d'un giallo chiaro. L'acido arsenico forma, colle basi, de' sottosali e dei sali acidi nella stessa proporzione che l'acido fosforico, e gli arseniati rassomigliano ai fosfati sotto gli stessi rapporti ed allo stesso grado, che i seleniati a' solfati.

Arseniti. Per riconoscere in questi la esistenza dell'arsenico, trattansi come gli arseniati: ne differiscono perchè il nitrato argentico vi produce un precipitato giallo chiaro, specialmente quando sono ben saturati, e la dissoluzione del nitrato non contiene per nulla acido libero. Aggiungendo agli arseniti un eccesso di acido, forniscono istantaneamente col gas solfido idrico un precipitato d'un bel giallo. Producono co' sali rameici un color verde, conosciuto sotto il nome di verde di Scheele; questa reazione non è per altro sicura. Riscaldati allo stato solido, in vasi distillatorj, forniscono spesso dell'acido arsenioso o dell'arsenico, e in quest' ultimo caso rimane un arseniato.

I loro diversi gradi di saturazione non vennero a bastanza studiati, ma pajono corrispondere a quelli dell'acido fosforoso.

Cromati. Distinguonsi pel loro color giallo, arancio o rosso. Al cannello colorano i flussi in verde, sì al fuoco di ossidazione, che a quello di ripristinazione. Mescolati ai cloruri o ai fluoruri, e con l'acido solforico concentrato, o meglio ancora coll'acido anidro, essi producono, quando si fanno riscaldare in vasi metallici, un gas rosso, che può essere condensato in un liquido arancio: questo gas fuma all'aria, e disciogliesi nell'acqua, cui comunica una tinta gialla o rossa. Coll'alcoole e coll'acido idroclorico forniscon dell'etere e

trasformansi in cloruro di cromo, che colorisce la dissoluzione in verde.

L'acido cromico forma de'sali acidi, ne' quali l'acido è raddoppiato, e de' sottosali ne'quali la base si moltiplica per $1 \frac{1}{2}$ e per 2.

Molibdati. Essi hanno un debole sapore metallico: gli acidi vi producono un precipitato, che si discioglie in un eccesso di acido, tranne l' acido nitrico. Se mettesi allora dello zinco nel liquore acido diluito d'acqua, diviene in principio azzurro, poi verde, indi, per un'azione prolungata dello zinco, nero ed opaco: infine, precipitasi dell'ossido molibdoso. Se, in vece d'adoperare lo zinco, si fa digerire la dissoluzione acida con rame, il liquore diviene d'un rosso intenso e trasparente. Mescolati allo stato secco, con sale ammoniaco, e riscaldati, i molibdati forniscono una massa nera, che, trattata coll' acqua, lascia dell'ossido molibdico, o solo, o mescolato colla base allo stato di cloruro, allorché quest'ultimo non è solubile nell'acqua. Trattati al cannello, forniscono coi flussi una massa bruna al fuoco di ripristinazione, e col carbonato sodico, del molibdeno o una lega di questo metallo col radicale della base, quando questa è ripristinabile.

Ne'sali acidi la quantità d'acido molibdico è doppia. Non si conoscono sottosali.

Tunstati. Hanno un sapore amaro e metallico. Gli acidi li decompongono e precipitano l'acido tunstico, il quale non si ridiscioglie per un eccesso di acido. Facendo digerire lo zinco nel miscuglio acido, l'acido tunstico diviene da principio azzurro, poi d'un rosso cupreo; ma il principio colorante, che è l'ossido tunstico, non trovasi nella dissoluzione: togliendo lo zinco, quest'ossido assorbe prontamente l' ossigeno e ritorna allo stato d'acido tunstico. Fusi al cannello, col fosfato ammonico sodico, i tunstati colorano questo flusso in bello azzurro, al fuoco di ripristinazione, a meno che la base combinata coll'acido non sia colorita essa stessa, e non cangi

per ciò tinta: in tal caso, si comincia a togliere la base col mezzo di un acido. Al fuoco di ossidazione, il colore azzurro passa al giallo, ciocchè lo distingue dall' azzurro di cobalto, che rimane lo stesso all' uno ed all' altro fuoco. Aggiungendo un po' di stagno al miscuglio, è più facile far apparire il colore azzurro, di quello che quando lo si tratta al fuoco di ripristinazione soltanto. Se il tunstato contiene del ferro, il vetro diviene rosso al fuoco di ripristinazione, e verde quando ci si aggiunge dello stagno. Riscaldati al fuoco di ripristinazione col carbonato sodico, questi sali forniscono del tunsteno, o delle leghe di tunsteno.

I tunstati comportansi come i molibdati, relativamente a' loro diversi gradi di saturazione.

Antimoniati ed antimoniti. Vengono precipitati dagli acidi il cui eccesso non discioglie il precipitato, che acquista una tinta rossa di fuoco, quando si fa passare del gas solfido idrico attraverso il miscuglio; se mettonsi questi sali in digestione nell'acido idroclorico, o prima nel surtartrato potassico, indi nell' acido idroclorico, immergendo un ferro polito nel liquore, l' antimonio si ripristina e si precipita sotto forma d'una polvere metallica, oscura sufficientemente, caratterizzata per la facilità con cui entra in fusione e si abbrucia. L' acido tartrico intorbida la dissoluzione degli antimoniati; ma il precipitato disciogliesi, mediante il calore, in una sufficiente quantità d'acido tartrico. Per distinguere gli antimoniati dagli antimoniti, non esiste alcun altro mezzo che mettere l'acido in libertà e osservare se svolgesi o no dell'ossigeno quando lo si calcina. Gli antimoniati metallici sono difficili a riconoscere; è d'uopo estrarne l' acido antimonico con un solfoidrato, e precipitar quindi il solfuro d' antimonio coll' acido idroclorico.

Non ci siamo ancora occupati dei diversi gradi di saturazione di questi sali.

Tellurati. Sono pochissimo solubili. Al cannello, sul carbone, ripristinansi tutti facilissimamente, con detonazione e produzione

di un fuoco verde. Il miglior mezzo per riconoscere la esistenza del telluro in questi sali, è quello di riscaldarli con un po' di potassio in un tubo chiuso ad un' estremità: dopo di che, s' introduce la massa in una piccolissima quantità d'acqua, che, se il sale contenea del telluro, acquista una tinta rossa vinosa, dovuta al tellururo potassico.

I differenti gradi di saturazione di questi sali non vennero esaminati.

Tantalati. Si riconoscono dalla insolubilità dell'acido nell'acido idroclorico, e perchè i solfoidrati non fanno loro provare alcun cangiamento. È vero che i silicati e i titanati sono nel caso stesso, ma i tantalati differiscon dai primi pel colore bianco di latte che presenta il lor acido, quand'è reso libero dagli acidi più forti, pel loro peso e per la proprietà ch'essi hanno, allorchè si fan fondere in quantità bastante, al cannello, nel borace fuso, di fornire un vetro limpido, che diviene d'un bianco di latte col raffreddamento, oppure coll'abbrostitura. Differiscono dai titanati perchè non colorano i flussi al fuoco di ripristinazione.

I differenti gradi di saturazione vennero poco studiati; ne' sottotantalati, che incontransi in natura, la base moltiplicasi per $1 \frac{1}{2}$ e per 3.

Titanati. Per via umida comportansi come i precedenti; ma, al cannello, presentano una proprietà distintiva: trattandoli col fosfato ammonico-sodico, ad un buon fuoco di ripristinazione, od anche ad un fuoco meno intenso, aggiungendoci dello stagno, essi danno un vetro dotato di un bel color porpora traente all' azzurro, che aumenta d'intensità raffreddandosi, e diviene anche nero quando impiegossi troppo titanato.

C. *Solfosali.*

Solfofosfati e solfofosfiti. Sono, per così dire, sconosciuti fino al presente. Ottengonsi i primi facendo digerire, in vasi chiusi, una dissoluzione concentrata di persolfuro di potassio o di sodio con fosforo, fino che il liquore sia perfettamente scolorato: si preparano i secondi trattando il quadrisolfuro di potassio nella medesima guisa col fosforo. Le combinazioni sono senza colore; alcune hanno una tinta che trae lievemente al color di carne.

Solfoidrati. Parlando del solfido idrico, dissi ch' esso converte tutti gli alcali, tutte le terre e gli ossidi degli altri metalli in solfuri metallici, vale a dire in basi di solfosali. Otto di queste solfobasi, quelle che vengono prodotte dagli alcali e dalle terre alcaline, unisconsi al solfido idrico per produrre de' sali, solubili nell' acqua, d' un sapore e un odore epatici disaggradevolissimi. Questo odore non appartiene al sale stesso, ma dipende dalla decomposizione continua che loro fa provare l' acido carbonico dell' atmosfera, donde risulta uno sviluppo perenne di gas solfido idrico. I sali che sono formati dalle solfobasi di potassio, di sodio e di litio, possono venir riscaldati fino al rovente fuori del contatto dell' aria, senza perdere il loro solfido idrico. Il sale d' ammonio è volatile; gli altri vengono decomposti dal calore; quelli di calcio e di magnesio non possono ottenersi che allo stato di dissoluzione. Per distinguere un solfoidrato dal solfuro che gli serve di base, non si può riguardare come un carattere l' effervescenza dovuta allo sviluppo del gas solfido idrico che gli acidi vi fanno nascere; perciocchè, tranne la quantità, questo sviluppo è lo stesso ne' due casi. Il miglior metodo per riconoscere se il sale su cui si opera è un solfoidrato, gli è impiegare, in vece di acido, una dissoluzione neutra e concentrata d' un sale zinchico, manganeoso o ferroso: le solfobasi producono allora un solfuro senza sviluppo di gas solfido idrico, mentre co' solfoidrati si ha nel tempo stesso lo sviluppo di questo gas. I sol-

foidrati vengono decomposti dall' aria; quando l' accesso di questa è limitato, il solfido idrico solo è decomposto, e rimane una solfobase, che si depone sotto forma di cristalli gialli, poichè i solfuri di litio ed i radicali delle terre sono quasi tutti poco solubili. Se, al contrario, l' aria ha un libero accesso, una parte della solfobase si ossida, e si trasforma in iposolfito; mentre un' altra parte passa ad un grado maggiore di solforazione. Quindi ne viene che i solfoidrati, sebbene senza color per sè stessi, ingialliscano quasi istantaneamente quando si mettono in contatto coll' aria. I solfoidrati vengono decomposti da tutte le ossibasi ch'essi trasformano, col loro solfido idrico, in solfuri: in tal caso, una ossibase più debole cangia sempre il suo ossigeno contra il solfo d' una base più forte, in guisa che, quando il solfoidrato potassico è decomposto, per esempio dall' ossido rameico o dall' ossido zinchico, formasi un solfuro di rame o di zinco, dell'acqua e della potassa. Non si conoscono ancora solfoidrati che abbiano un altro grado di saturazione che quello in cui il solfo della base è uguale a quello dell' acido.

Solfocarbonati. È difficilissimo averli allo stato di purezza perfetta, perciocchè il solfido carbonico non decompone i gradi di solforazione superiori delle solfobasi; i quali gradi superiori si mescono, per conseguenza, sempre co' solfocarbonati, e perchè questo solfido decompone difficilmente le ossibasi, nei quali casi formasi un ossicarbonato ed un solfocarbonato. Il miglior mezzo per preparar questi sali consiste nel far digerire alla temperatura di 30° un miscuglio di solfido carbonico, di acqua e d' un solfuro alcalino, per esempio del solfuro di potassio, di bario o di calcio, in un vase chiuso e riempito col miscuglio. Occorrono d' ordinario varj giorni perchè la combinazione si operi completamente. Le dissoluzioni di fegato di solfo nell' alcoole, alle quali si aggiunge del solfido carbonico, producono bensì un solfocarbonato; ma precipitano imperfettissimamente il solfo dalle dissoluzioni epatiche degli alcali nell' alcoole, e non lo precipitano interamente da quelle delle terre alcaline. L' acqua separa del solfido carbonico e lascia del

fegato di solfo non alterato, od un miscuglio di un solfocarbonato e di un sursolfuro. I solfocarbonati a radicale alcalino hanno un colore arancio più intenso di quello del fegato di solfo, il loro sapore è dapprima fresco e di pepe, indi diviene epatico. Vengono tutti decomposti colla calcinazione in vasi chiusi. Quelli a radicale alcalino fondonsi e si trasformano in un più alto grado di solforazione del radicale della base, rendendo libero il carbone. L' acqua che mettesi in contatto col residuo discioglie un solfuro metallico contenente tre volte altrettanto solfo che la solfobase; mentre il carbone rimane sotto forma di polvere nera. I sali prodotti dalle solfobasi delle terre alcaline e de' metalli propriamente detti, abbandonano il solfido carbonico e lasciano un solfuro metallico. I fenomeni divengono talvolta più complicati quando il sale contiene dell' acqua, poichè questa viene decomposta, ma è sempre facile renderne ragione. I solfocarbonati in dissoluzione concentrata, e que' che sono secchi, non provano punto o poco d'alterazione per l' influenza dell' aria, e si possono conservar lungo tempo. I solfocarbonati, il cui radical della base può offrire un sale di un grado di solforazione più elevato (per esempio il solfocarbonato ferroso), assorbono dell' ossigeno durante la diseccazione, e trasformansi in un miscuglio, forse anche in una combinazione d' idrato, a un più alto grado di ossidazione (in quest' esempio d'idrato ferrico), e di solfocarbonato a un più alto grado di solforazione (solfocarbonato ferrico), il quale composto non prova in seguito alcuna alterazione. I solfocarbonati de' quattro alcali e delle quattro terre alcaline sono tutti solubili nell' acqua; gli altri sono insolubili, ma si disciogliono in più o meno grande quantità ne' primi. Mescendo un solfocarbonato solubile coll'acido idroclorico, si separa un corpo giallo oleaginoso, già descritto all'articolo del solfido carboidrico, sotto il nome d'acido idrosolfocarbonico, e che è una combinazione di solfido idrico (formato dalla decomposizione della solfobase) col solfido carbonico reso libero. Il liquore somiglia in principio ad un latte giallo, e passa alcun tempo prima che il corpo oleaginoso si riunisca. Le ossibasi deboli decompongono

questi sali per guisa, che il radicale più debole trasformasi in un solfocarbonato, mentre il radicale più forte si ossida a scapito dell'altro. L' aria decompone rapidissimamente le soluzioni allungate de' solfocarbonati; basta farle bollire, anche fuori del contatto dell'aria, perchè si formi un carbonato, mentre si svolge del gas solfido idrico, prodotto a scapito dell' acqua che si decompone.

Esistono de' solfocarbonati con eccesso di base, ma le proporzioni costituenti questi sali non sono conosciute. I sali neutri hanno una composizione tale, che quando il solfo è cangiato contro una quantità proporzionale d' ossigeno, ottengonsi de' carbonati neutri.

Solfocianidrati. Questi sali risultano dalla combinazione delle solfobasi con un composto elettronegativo di solfo, che fu descritto sotto il nome di acido idrosolfocianico. Sono, per la maggior parte, d' un giallo cedro più o meno carico. Hanno la proprietà caratteristica di fornire, co'sali rameici, un precipitato giallo, il quale punto non cangia; e, col piombo e col mercurio, un precipitato giallo chiaro che passa prontamente al nero. Quelli fra questi sali che sono solubili e le cui soluzioni si espongono in vasi aperti, all'aria libera, vengono convertiti in solfocianuri; mentre l' idrogeno del loro principio elettronegativo forma dell' acqua coll' ossigeno dell' aria, e il solfo della base si separa sotto forma cristallina. Se trattansi con un ossido metallico, lo idrogeno si ossida a scapito di questo, il solfo combinasi col metallo ripristinato, e il liquore allora contiene in dissoluzione un solfocianuro, assolutamente come se avesse assorbito l' ossigeno dell' aria. Questi sali vengono decomposti eziandio coll' ebollizione; una temperatura di + 50 gradi già basta per cominciare la lor distruzione; svolgesi gas solfido idrico, e deponesi una polvere gialla, che sembra essere dell'acido idroipersolfocianico. Sottomessi alla distillazione secca, non forniscono alcun prodotto contenente ossigeno; ciocchè prova che questo elemento non entra nella loro composizione. Le proporzioni fra i loro principii costituenti son tali che, quando l' idrogeno dell' acido

combinasi col solfo della base, per dar origine al gas solfido idrico, rimane un solfocianuro.

Solfarseniati. Questi sali contengono il grado di solforazione dell' arsenico, che corrisponde, per la sua composizione, all'acido arsenico. Il lor colore varia. I solfarseniati de' metalli alcalini son di un giallo citrino allo stato anidro, e senza colore o giallastri allorchè contengono dell' acqua combinata. Il lor sapore è epatico, d' un amaro disgustoso, estremamente nauseante. Decomposti da un acido, spandono un odore epatico particolare, simile a quello dell' orpimento nella vernice ad olio di lino. Svolgesi nel tempo stesso del gas solfido idrico quando i sali sono allo stato solido, o in dissoluzione concentrata, mentre non si scorge alcuno sviluppo di gas quando le dissoluzioni sono allungate. I sali formati da' radicali degli alcali, delle terre alcaline, della glicina, dell' ittria e da un piccolissimo numero di metalli, sono solubili nell' acqua; gli altri non vi si disciolgono. Essi hanno molta tendenza a formare de' sali con eccesso di base, i più de' quali cristallizzano; proprietà che di rado soltanto incontrasi fra' sali neutri. Alcuni solfarseniati combinansi con un eccesso dell'elemento elettronegativo, ma quando trattansi coll' acqua, non vengono completamente sursaturati di solfido arsenico; inoltre, la concentrazione e la temperatura esercitano una influenza sopra lo stato di saturazione. Una dissoluzione che fassi bollire con un eccesso del solfuro elettronegativo, ne depone una parte col raffreddamento. L' alcoole decompone le dissoluzioni concentrate neutre di questi sali; precipitasi un sottosale, e rimane in dissoluzione un sale contenente il doppio di solfido arsenico, che si decompone colla distillazione, come indicammo parlando del persolfuro d' arsenico. Colla distillazione secca, i solfarseniati neutri danno del solfo e trasformansi in solfarseniti. I sottosolfarseniati, al contrario, non provano alcuna alterazione. I sottosolfarseniati a radicale alcalino ed anche quello di bario, non vengono decomposti quando riscaldansi al rovente bianco; ma tutti gli altri abbandonano il solfido arsenico più o meno completamente, lasciandone la solfobase. Riscal

dati all'aria libera, decompongonsi assai facilmente e lasciano la base allo stato di solfato o semplicemente allo stato ossidato; talvolta, e ciò è quanto avviene ai sali metallici, il residuo contiene pure dell'arseniato. Allo stato di dissoluzione, vengono decomposti dagli ossidi metallici: formasi un arseniato nel liquore, e precipitasi un sottosolfarseniato. Le dissoluzioni concentrate di questi sali conservansi molto bene all'aria libera, ma quelle che sono diluite, decompongonsi, sebbene con molta lentezza, così che occorrono vari mesi perchè la decomposizione sia completa. Il liquore s' intorbida, depone del solfido arsenico e del solfo, ed inoltre contiene del solfarseniato non ancor decomposto, dell'arsenito e dell'iposolfato, il quale è convertito in solfato quando la decomposizione è compita. I solfarseniati forniscono facilmente de' sali doppi; quando gli ossisali possono produrre de' sali doppi, i solfarseniati corrispondenti ne formano anch' essi. Inoltre, i solfarseniati alcalini disciolgono una gran parte de' solfarseniati metallici.

Ne'solfarseniati, di cui si conoscono con qualche certezza i differenti gradi di saturazione, il solfo del solfido arsenico sta a quello della base come 5: 1, 2 e 3, e a punto come negli ossisali la proporzione 5 : 2 costituisce la combinazione neutra.

Solfarseniti. Questi sali contengono il solfido arsenioso, vale a dire il solfuro d'arsenico, che corrisponde per la sua composizione all'acido arsenioso. Per ottenerli allo stato neutro e sotto forma solida, è d'uopo impiegar la via secca: poichè le loro dissoluzioni vengono decomposte ad un certo grado di concentrazione, e depongono una polvere bruna, ch' è un solfoiparsenito, mentre rimane nel liquore un sottosolfarseniato; però la decomposizione non è completa che al momento in cui quest' ultimo sale cristallizza. Allungando d'acqua il liquore e facendolo bollire, il precipitato bruno si ridiscioglie, e il solfarsenito si riproduce. Si opera pure la decomposizione allorquando si trattano, con una piccola quantità d'acqua, i sali ottenuti per via secca, o che si aggiunge dell'alcoole ad una

dissoluzione allungata di solfarsenito: in quest' ultimo caso si precipita un sottosale, che divien nero in pochi momenti, poichè prova la decomposizione onde ho parlato. Quando si precipitano coll'alcoole le dissoluzioni de' sottosolfarseniti ammonico, baritico e calcico, questa decomposizione del sottosale precipitato non avviene: essa non si effettua che quando la dissoluzione contiene un sale neutro od un sal contenente un eccesso di solfido arsenioso. Allorchè alla temperatura ordinaria dell' atmosfera disciogliesi il solfido arsenioso fino a perfetta saturazione nell' alcali caustico allungato o in un solfoidrato alcalino, ne risulta un sale che contiene due volte altrettanto solfido arsenioso del sale neutro, e se si mette a digerir questo sale con un eccesso di solfido arsenioso preparato per via umida, quest'ultimo convertesi in solfido iparsenioso, poichè il liquore depone dell'arsenico, ed il solfarsenito convertesi in solfarseniato. I solfarseniti a base alcalina non vengono decomposti colla distillazione secca; la solfobase ritiene, al calor rovente, più volte altrettanto solfido arsenioso quanto ne occorre per saturarla esattamente. Gli altri sali vengono decomposti colla calcinazione: distilla del solfido arsenioso, e rimane od un sottosale o la solfobase sola.

I solfarseniti comportansi come i solfarseniati, quando si mettono in contatto cogli ossidi metallici, cogli acidi, coll'aria, o che si espongono all' azione simultanea dell'aria e del fuoco. Ne' loro differenti gradi di saturazione, il solfo del solfido arsenioso sta a quello della solfobase come 3 : 1, 2 e 3 ; la proporzione 3 : 2 costituisce la combinazione neutra.

Solfoiparseniti. Questi sali contengono il solfido iparsenioso o realgar, al quale non corrisponde, che sappiasi, alcuna combinazione d' arsenico e d' ossigeno. Ottengonsi per via secca facendo fondere delle solfobasi con solfido iparsenioso, o de' solfarseniti coll' arsenico; ma essi possono allor ritenere tanto solfido iparsenioso, che la massa fusa divenga insolubile nell' acqua. La combinazione

neutra ottenuta per via secca viene decomposta dall'acqua; essa depone del solfuro d'arsenico nero o bruno carico, e trasformasi in un solfarseniato. Questi sali non possono prepararsi, trattando immediatamente il solfido iparsenioso colla potassa caustica o con un solfoidrato, perciocchè formasi così, come nel caso precedente, un solfarseniato e un solfuro nero d'arsenico. Ma ottengonsi facendo disciorre del solfido arsenioso, mediante l'ebollizione, in una soluzione un po' concentrata di carbonato potassico o sodico, e feltrando la soluzione ancora bollente, ch' è senza colore e limpida; col raffreddamento, s'intorbida e lascia deporre in abbondanza una materia bruna e fioccosa simile al kermes minerale, ch' è una combinazione neutra di solfuro alcalino e solfido iparsenioso. Si ottengono pure evaporando de' solfarseniti fino al punto di cristallizzazione. Questi sali son rossi o d'un bruno carico: la maggior parte di essi non si discioglie nell' acqua. Quelli a base alcalina vengono decomposti dall' acqua pura, che gli trasforma in un sottosale solubile ed in un sursale insolubile. Gli acidi ne separano del solfido iparsenioso. Del resto, poco essi vennero esaminati.

Solfomolibdati. Questi sali contengono il solfido molibdico, che è il grado di solforazione che corrisponde all'acido molibdico. Quelli che hanno per base gli alcali e le terre alcaline sono solubili nell' acqua; la dissoluzione neutra ha un bel color rosso; quand' essa contiene un eccesso di solfido molibdico, trae al bruno, e quando la solfobase vi predomina, è rossa leonina. I solfomolibdati cristallizzano: i cristalli sono talvolta bruni, o d'un rosso rubino, tal altra d'un rosso rubino veduti per trasparenza, e, veduti per riflessione, d'un bel verde simile a quello delle ale verdi di diversi coleotteri. Vengono decomposti dagli acidi; questi, messi in eccesso, ne svolgono del solfido idrico, e precipitano una polvere d'un bruno nerastro quasi nero, ch' è un solfuro molibdico. Vengono decomposti colla distillazione secca: talvolta la solfobase combinasi col solfo del solfido molibdico, e quando versasi dell'acqua sopra que-

sto grado superiore di solforazione della base, esso vi si discioglie lasciando del solfuro molibdico; tal altra, quando la base non è suscettibile di passare ad un più alto grado di solforazione, il solfo si volatilizza, e il residuo contiene una combinazione oppure un semplice miscuglio di solfuro molibdico colla solfobase. Reciprocamente, il solfido molibdico non decompone, per via umida, i gradi superiori di solforazione de' radicali degli alcali e delle terre alcaline. Le dissoluzioni neutre concentrate conservansi bene all'aria; ma decompongonsi prontissimamente quando il liquore contiene un eccesso sì della solfobase e sì d'una ossibase. La dissoluzione allungata de' sali neutri, esposta all' aria, diviene a poco a poco più carica in colore; una parte della base assorbe dell' ossigeno, e passa allo stato d'iposolfito, mentre formasi nel liquore un solfosale con eccesso di solfido molibdico, il quale finisce con decomporsi esso stesso, di modo che si depone del solfido molibdico, e il liquore diviene azzurro. Quest' ultimo contiene allor l'ossibase combinata, sì con uno degli acidi del solfo, che coll'acido molibdico, e il colore azzurro proviene dalla esistenza del molibdato molibdico. Però tale decomposizione progredisce con tanta lentezza, che, finchè si opera, il liquore disseccasi, ed è mestiero ridisciogliere il sale più volte, prima che sia completamente decomposto.

I solfomolibdati hanno vari gradi di saturazione. Ne' sali neutri il solfo del solfido sta a quello della base come 3 : 1.

Ipersolfomolibdati. Questi sali contengono un grado di solforazione del molibdeno, in cui entra due volte altrettanto solfo che nel solfuro molibdico, ed il quale non ha corrispondente fra le combinazioni del metallo coll'ossigeno. Tutti questi sali son d'un colore leonino o rosso, polverosi e di rado cristallizzati. Sono insolubili nell'acqua, tranne quelli a base alcalina, non si disciolgono quasi nulla nell'acqua fredda, ma vengono disciolti dall'acqua bollente, e non si depongono pel raffreddamento del liquore. Le soluzioni sono di un rosso carico. Gli acidi decompongono que-

sti sali. Svolgono del solfido idrico, e rendono libero il solfuro di molibdeno, che si presenta sotto forma di fiocchi d'un bel rosso carico.

Solfotunstati. Il lor sapore è epatico. Le dissoluzioni son gialle o rosse. I sali cristallizzati hanno talvolta un bel color rosso di rubino. I sursali sono di un bruno intenso. I sursali e i sali neutri mantengonsi bene in dissoluzione anche quando sono esposti al contatto dell'aria. Del resto, si può loro applicare, in generale, quanto dissi de' solfomolibdati. Ne' solfotunstati neutri, il solfido contiene tre volte altrettanto solfo che le basi.

Solfantimoniati, Solfantimoniti e *iposolfantimoniti.* Quelli a base alcalina sono tutti solubili nell'acqua e cristallizzabili: furono pochissimo esaminati. I sali neutri non possono ottenersi che sotto forma secca; quando si vogliono disciorre, si decompongono e l'acqua non iscioglie che sottosali. L'acqua bollente discioglie una combinazione più saturata di solfido, che quella onde si carica l'acqua fredda; ma col raffreddamento essa lascia quel di più di solfido che aveva disciolto. La natura offre alcuni iposolfantimoniti a base metallica.

Solfotellurati. Sono d'un giallo chiaro. Come i sali precedenti, non si possono ottenere allo stato neutro che sotto forma secca. L'acqua discioglie la base con un terzo soltanto del solfido. La dissoluzione del sale basico si decompone prontamente pel contatto dell'aria; formasi un iposolfito, e il solfido precipitasi. I solfotellurati a base alcalina possono calcinarsi in vasi chiusi, senza abbandonare nè solfuro nè telluro: quelli, le cui basi son facili a ripristinare, perdono tutto il lor solfo e lasciano una telluribase: ovvero non abbandonano che la maggior parte del solfo, e allor rimane un miscuglio d'una solfobase con una telluribase. Ne' solfotellurati solubili la base contiene una volta e mezzo altrettanto solfo che il solfido; essi cristallizzano e contengono acqua di cristallizzazione.

Solfostagnati. Contengono il solfido stagnico la cui composi-

zione corrisponde a quella dell' ossido stagnico. Quelli che hanno per base un alcali od una terra alcalina, disciolgonsi nell' acqua; l' alcoole gli precipita dalla dissoluzione, ed i sali a base alcalina acquistano in tal caso una consistenza oleaginosa. Sopportano la calcinazione in vasi chiusi senza venir decomposti. Non formano alcun sursale; poichè, mettendo la dissoluzione d'un solfostagnato neutro in digestione col solfido stagnico, la base alcalina convertesi in persolfuro, e il solfido in solfuro sottostagnoso. Nelle combinazioni neutre il solfido contiene due volte altrettanto solfo della base.

Esistono inoltre de' *solfoseleniati*, ma solo a deboli basi, poichè i solfuri alcalini trasformansi in persolfuri a scapito del solfido selenioso, e ripristinano il selenio. Si conoscono pure de' *solfaurati*, de' *solfoiridiati*, de' *solfoplatinati*, ecc., ma in questi sali le affinità del solfuro elettronegativo sono debolissime.

È possibile produrre, per via secca, de' *solfoborati*, de' *solfosilicati*, de' *solfotitanati* e de' *solfotantalati*, che l' acqua immantinente converte in ossisali, con isviluppo di gas solfido idrico. Ciò venne dimostrato dall' esperienza per i solfotantalati.

1. *De' sali di potassio.*

I sali di potassio sono, tranne poche eccezioni, solubilissimi nell' acqua; molti si umettano all' aria. Sotto forma solida, contengono, meno spesso che i sali delle altre basi, acqua di cristallizzazione. Sopportano meglio il calore rovente che gli altri sali, in guisa che vari acidi che, quando si trovano combinati con altre basi, son decomposti o scacciati dal calore, mantengonsi nella loro combinazione colla potassa. Per riconoscere la esistenza della potassa in un sale, usasi l'acido tartrico, la cui soluzione concentrata si mesce con quella del sale: precipitasi allora tosto, oppure dopo alcun tempo, un bitartrato potassico; si può anche scuoprire la potassa, versando nel liquore una dissoluzione concentrata di solfato al-

luminico, donde risulta dell' allume che si precipita o cristallizza dopo alcun tempo (anche i sali d'ammonio posseggono questa proprietà); si servendosi del cloruro di platino, che produce un sale doppio poco solubile nell' acqua, che tosto si precipita, o si depone coll' evaporazione sotto forma di piccoli cristalli gialli e brillanti; ma quest' ultima reazione si offre pure quando si opera sui sali d' ammonio, in guisa ch' è mestiero far roventare il sale prima di ricorrere a quest' assaggio.

Per riconoscere i sali di potassio per via secca, si fa fondere al cannello un po' d' ossido nichelico con borace; ottiensi così un vetro giallastro, che diviene azzurrastro, quando rifondesi, dopo averci aggiunto un sale di potassio. Meno il sale che si esamina contiene di potassio, meno è d'uopo impiegare d' ossido nichelico, senza di che non si scorge alcun cangiamento di colore.

A. *Sali aloidi di potassio.*

Cloruro potassico (muriato di potassa, sale febbrifugo del Sylvius). Ottiensi come prodotto secondario in varie operazioni chimiche e farmaceutiche, specialmente nel raffinamento del nitro, in cui la maggior parte del sale, che cristallizza durante l'evaporazione de' liquori, non è che un cloruro potassico. Rassomiglia al sale marino, ha lo stesso sapore, e cristallizza com' esso in cubi od in prismi rettangolari; è più solubile nell' acqua e produce un maggior freddo disciogliendosi, ciocchè lo fa più cercare da' preparatori di gelati. Se disciogliesi una parte di cloruro potassico, ridotto in polvere fina, in quattro parti di acqua, contenuta in un vase di vetro sottile, posto sopra un corpo cattivo conduttore del calorico, la temperatura si abbassa di circa 11,4 gradi, mentre si effettua la dissoluzione del sale, che si ha cura di rimescere; il sale marino non fa abbassare la temperatura che di 1,9 gradi, a circostanze d' altronde uguali: 100 parti d' acqua a 0° ne disciolgono 29,2 di

cloruro potassico, e per ogni grado al di sopra di o, l'acqua ne discioglie 0,2738 di più. Questo sale disciogliesi pur nell' alcoole. I suoi cristalli non contengono acqua di cristallizzazione, entrano in fusione al rosso bruno e si volatilizzano a poco a poco in vasi aperti.

Bromuro potassico. Lo si prepara saturando il bromo coll'idrato potassico. La dissoluzione contiene nel tempo stesso del bromato e del bromuro potassici; la si evapora fino a secchezza, e si riscalda il residuo fino a che non si svolga più ossigeno. Il bromato è allora convertito in bromuro. Si può eziandio decomporre la dissoluzione del bromato col gas solfido idrico; ma per ciò è necessario che il sale non contenga un eccesso di base. Il bromuro potassico è solubilissimo nell'acqua; cristallizza coll'evaporazione come il cloruro in cubi o in prismi rettangolari. I cristalli non contengono acqua di cristallizzazione; decrepitano quando riscaldansi, e cominciano a fondersi senza provare alterazione. Questo bromuro è di leggeri solubile nell' alcoole.

Ioduri di potassio. 1.° *Ioduro potassico.* Lo si ottiene disciogliendo dell' iodo nella potassa caustica fino al punto in cui il liquore comincia a colorirsi; si evapora questo, fino a che cristallizzi l'iodato potassico; decantasi, si evapora a secco il liquore che contiene l' ioduro potassico, e si fa fondere il residuo salino, per distruggere l'iodato potassico che potrebbe trovarvisi mescolato. L'iodato potassico ottenuto in primo luogo può ugualmente esser ridotto in ioduro, nella stessa guisa del bromato, vale a dire mediante il solfido idrico. Si può anche evaporare la dissoluzione e fondere la massa salina, senza cominciare dal separarne l' iodato : ma in tal caso gorgoglia e saltella durante la fusione, ciocchè può produr delle perdite. L' ioduro potassico fuso è cristallino e iridescente; ad un' altissima temperatura si volatilizza; è solubilissimo nell'acqua ed umettasi all' aria. Raffreddando una dissoluzione concentratissima, si può ottenerla cristallizzata sotto forma di prismi rettangolari a quattro pia-

ni, che non contengono acqua di cristallizzazione. Cominciasi da poco tempo a usar questo sale in medicina. Fra i differenti metodi indicati per prepararlo economicamente, quello qui sopra descritto parmi il migliore. Baup propose mescere l' iodo coll' acqua e colla limaglia di ferro in eccesso: ottiensi così una soluzione di ioduro di ferro, che si decompone col carbonato potassico, feltrasi e si evapora. Ma è difficile eseguire quest' operazione in modo di evitare la esistenza di un eccesso di potassa, ed inoltre ci è una maggior perdita che provasi quando saltella la massa durante la decomposizione dell' iodato; questa perdita proviene dalla feltrazione e dal lavacro, e perchè il ferro passa ad un grado maggiore di ossidazione, si precipita in tale stato, e seco trascina una certa quantità d' iodo.

Trovasi talvolta in commercio dell'ioduro di potassio falsificato con alquanto cloruro. Secondo Turner si può scuoprir questa frode, disciogliendo una parte d' ioduro in 12,000 parti d' acqua, e aggiungendo un po' di soluzione di platino al liquore che diviene d' un rosso di robbia. Oppure disciogliesi una parte di ioduro in 40,000 parti d' acqua, e vi si aggiugne del nitrato mercurioso, ciocchè produce un torbido giallo-verdastro, visibile anche quando ci si versano 20,000 parti d'acqua. È evidente che se una porzione della sostanza che si disciolse fosse un altro sal che l'ioduro, queste reazioni sarebbero tanto deboli da non potersi scuoprire.

2.° *Biioduro di potassio.* Secondo Baup, lo si ottiene sciogliendo l' ioduro nell' acqua, e facendo macerar nel liquore dell'iodo in eccesso finchè più non se ne sciolga. Più la soluzione è allungata, più la saturazione si opera con lentezza; per altro, sempre vi si perviene. In questo sale, il potassio è combinato con una volta altrettanto iodo che nell' ioduro precedente; il licore diviene d' un bruno carico. Il potassio non possede alcun grado d' ossidazione che corrisponda a questa combinazione. Decomponendo questo ioduro con un acido, ottiensi un sale potassico, e formasi nel tempo stesso quella specie di acido

idriodico che è composto di due volumi di iodo e d' un volume d' idrogeno, o acido idriodico bruno. Il biioduro di potassio non è conosciuto sotto forma solida.

3°. *Triioduro di potassio.* Lo si prepara, secondo Baup, disciogliendo l'ioduro potassico in un peso d' acqua uguale al suo, e facendolo macerar con più iodo ch'esso non può disciogliere. La soluzione, ch' è nera o d' un azzurro nerastro, pare d' un rosso carico quando la si riguarda per trasparenza, e dotata d'uno splendore quasi metallico veduta per riflessione. Si può mescere il liquore con una quantità d'acqua uguale ad una volta e mezza il peso dell' ioduro, senza ch' essa sia decomposta; ma se si diluisce di più, precipitasi dell' iodo in lamine cristalline, mentre rimane del biioduro nella dissoluzione. La composizione del triioduro è tale, che se il potassio si convertisse in surossido a scapito dell' acqua, si formerebbe dell' acido idriodico senza colore.

Fluoruro potassico (fluato di potassa). *Fluoruro neutro.* Il miglior metodo per ottener questo sale è quello di mescere l'acido idrofluorico con carbonato potassico, fino che l'acido sia quasi saturato. Si evapora il liquore salino fino a secchezza, e si calcina il residuo per iscacciar l' eccesso di acido. Il sale ha un sapore salato e acre. Reagisce come gli alcali e cade in deliquescenza all' aria. La sua soluzione nell' acqua difficilmente cristallizza: ottiensi coll' evaporazione un liquore concentrato che si mantiene colante finchè è caldo, ma si rappiglia col raffreddamento. Se si evapora il sale in vasi assai piatti, ad una temperatura di 35 a 40°, si possono ottenere de'cristalli che sono cubi o prismi rettangolari a quattro piani con una croce diagonale, e che acquistano spesso la figura infundibiliforme, come avviene pel sale marino; ma questi cristalli attraggono tanto rapidamente l' umidità dell' aria, che appena si ha il tempo di esaminarli. Evaporando o conservando la soluzione del sale in un vase di vetro, questo viene attaccato e la sua superficie si appanna. Se si mesce una dissoluzione concentrata di questo fluoruro con tanto acido acetico che non

eserciti più reazione alcalina, e si evapori il liquore a un calore dolcissimo fino a secchezza, ottiensi un sale, la cui soluzione concentrata è neutra; ma questo sale diviene acido, aggiungendoci una gran quantità d'acqua, e contiene allora dell'acido acetico libero. Sottomesso alla distillazione, fornisce pure dell'acido acetico, e lascia del fluoruro potassico.

Il fluoruro potassico discioglie colla fusione l'acido silicico, senza venir decomposto, e forma con esso una massa fusa e limpida, ch'è d'un bianco di smalto dopo il raffreddamento e deliquescente all'aria. L'acqua si toglie il fluoruro, lasciando l'acido silicico.

Il fluoruro potassico non forma alcun sottosale. Ma esiste un *fluoruro potassico acido* (fluato acido di potassa) che ottiensi, aggiungendo dell'acido idrofluorico al fluoruro precedente, ed evaporando il liquore in un vase di platino, fino che il sale cristallizzi. D'ordinario la massa forma, dopo il raffreddamento, un corpo solido e coerente composto di larghe lamine, che s'incrocicchiano in tutti i sensi, e lascian fra loro degli interstizj trapezzoidali, ne' quali l'acqua-madre ritrovasi sì bene rinchiusa, che la massa può ritirarsi dal vase senza che ne scoli il liquido. Se si abbandona il licore all'evaporazione spontanea in un vase piatto, il sale cristallizza in tavole quadrate; se il liquido ha più altezza e l'epavorazione sia lenta, si ottengono de' cubi. È pochissimo solubile in un liquor che contenga acido idrofluorico libero, ma si discioglie facilmente nell'acqua pura. Riscaldandolo, entra in fusione, fornisce dell'acido idrofluorico, che sfugge sotto forma di vapori, e lascia del fluoruro potassico; al rosso nascente, la decomposizione è completa. In questo sale, il fluoruro potassico e l'acido idrofluorico contengono la stessa quantità di fluoro. Non contiene acqua di cristallizzazione, ma, facendolo fondere coll'ossido piombico, fornisce 11,6 per 100 di acqua, che proviene dall'idrogeno dell'acido e dall'ossigeno dell'ossido piombico.

Fluoruro borico-potassico (fluoborato di potassa). Questo sale producesi quando si versa a goccia a goccia dell'acido idrofluoborico in

una soluzione di fluoruro potassico o di ogni altro sale potassico neutro. Il fluoruro deponesi sotto forma d' un precipitato gelatinoso, trasparente, che, diluendo il liquore con acqua e aggiungendoci dell' acido in eccesso, percosso dalla luce, riflette i colori dell'arco celeste. Raccolto sopra un feltro, perde la sua trasparenza, e quando lo si comprime ancor umido, produce uno strepito simile a quello che fa udir l' amido quando si poggia il dito sopra. Dopo la diseccazione, forma una polvere farinacea, finissima e bianca. Ha un leggero sapore amaro, niente acido, e non arrossa la carta di tornasole. 100 parti d'acqua fredda disciolgono 1, 42 di questo sale; ma l'acqua bollente lo scioglie in ben maggior proporzione, e, durante il raffreddamento, il liquor lascia deporre de'piccoli cristalli brillanti che non contengono punto acqua di cristallizzazione. L' alcoole pure ne discioglie una piccola quantità; ma il sale cristallizza col raffreddamento del licore. Riscaldandolo, fondesi poco tempo prima di roventarsi, entra in ebollizione e svolge del gas fluorido borico, che, quando il sale non fosse perfettamente scevro di acqua, condenserebbsi sulle parti men calde delle pareti del vase, sotto forma di gocciolette fine, perfettamente somiglianti a un sublimato. Esso esige per decomporsi completamente un color forte e sostenuto, e lascia infine del fluoruro potassico. Facendolo roventare in un crogiuolo di platino, deponesi intorno l' orlo del caperchio dell' acido borico fuso, precipitato dal gas fluorido borico mediante l' acqua dell' aria o l' acqua della fiamma, ne' luoghi ove il gas penetra fuori del crogiuolo. Versando dell' acqua sul sale incompletamente decomposto dalla calcinazione, la parte non decomposta rimane senza disciorsi. L' acido solforico decompone questo sale difficilmente e soltanto mediante il calore; svolgesi dapprima del gas fluorido borico, indi stilla un miscuglio d' acido idrofluorico e d'acido idrofluoborico liquido. Le basi salificabili nol decompongono. L' ammoniaca caustica non lo discioglie che in ragione dell' acqua ch' essa contiene, e se si fa bollire il miscuglio, il sale potassico cristallizza col raffreddamento, senz' aver provato alterazione. Se lo si ritrovasse mesco-

lato con fluoruro silico-potassico, con cui ha molta somiglianza, si potrebbe separare questi due sali l'un dall'altro col mezzo dell'ammoniaca che decompone il secondo. I carbonati potassico e sodico disciolgono, alla temperatura dell'ebollizione, il fluoruro borico-potassico, senza che svolgasi acido carbonico; la potassa caustica bollente lo scioglie del pari, e, col raffreddamento del licore, deponesi, senza avere provato alcun cangiamento. Questa affinità potente spiega un fenomeno paradossale, che consiste in ciò che, quando si aggiunge dell'acido borico a una dissoluzione di fluoruro potassico acido, il liquore reagisce alla maniera degli alcali; precipitasi del fluororo borico-potassico, e la dissoluzione ritiene una certa quantità di fluoruro potassico che produce questa reazione.

In questo sale, come in tutti i fluoboruri, il fluoruro (fluoruro potassico) è combinato con una quantità di fluorido borico, che contiene il triplo di fluoro.

Fluoruro silicico-potassico. Questo sale si forma quando si fa cader a goccia a goccia l'acido idrofluosilicico in una dissoluzione di fluoruro potassico o di qualunque altro sale potassico. Il fluoruro silicico-potassico precipitasi allora senza che scorgasi da principio alcun intorbidamento nel liquore, specialmente quando questo è allungato. Ma finisce riflettendo i colori dell'arco celeste, che pajon bellissimi, specialmente alla luce immediata del sole. A poco a poco il precipitato si riunisce al fondo del vase dove forma uno strato semi- trasparente, in cui tutto lo sfoggio dei colori concentrasi. Ricevuto sul feltro, lavato e seccato, perde la sua apparenza gelatinosa, e trasformasi in una polvere bianca, fina e dolce al tatto. Questo sale è poco solubile nell'acqua fredda e l'acqua bollente ne discioglie un po' più; e quando si evapora una soluzione saturata, ottengonsi de' piccoli cristalli simili a quelli del fluoruro borico-potassico, ma d'ordinario ancor più piccoli; essi non contengono punto acqua di cristallizzazione. Questo sale entra in fusione al rosso nascente, bolle in seguito e svolge del fluorido silicico, divenendo sempre più denso, fino che più non re-

sti che fluoruro potassico. In vasi aperti lo sviluppo del gas comincia prima della fusione del sale. Questo dimanda, per decomporsi completamente, un calore rovente lungo tempo sostenuto, meno per altro di quello necessario per la decomposizione del fluoruro borico-potassico. Il vase nel quale si opera la calcinazione cuopresi tutto intorno d' acido silicico, che vi aderisce con forza, e che l' umidità dell'aria precipita dal gas fluorido silicico. Alla temperatura ordinaria, il fluoruro silicico-potassico non viene alterato, nè dall' idrato, nè dal carbonato potassico; ma quando lo si fa bollire colla soluzione d' uno di questi corpi, esso vi si discioglie, e il liquore fornisce, col raffreddamento, un sedimento gelatinoso d' acido silicico, mentre il sale si è trasformato in fluoruro potassico. Non si combina con un eccesso di potassa, per cui non si conosce un sottosale di esso.

Ossifluoruro molibdico-potassico (fluato di molibdeno e di potassa). Lo si ottiene mescendo il fluorido molibdico con una soluzione calda di fluoruro potassico. Dopo qualche tempo, la combinazione cristallizza in pagliette brillanti, senza colore e simili a quelle dell' acido borico. Questi cristalli sono inalterabili all' aria, disciolgonsi nell' acqua bollente, e precipitansi dal liquore col raffreddamento. Alla temperatura di + 50 a + 60° , questo sale perde la sua acqua di cristallizzazione, ch' è di 6,03 per 100 del suo peso, ed acquista una tinta giallo-grigiastra. Ad una temperatura più elevata, fondesi, senza essere decomposto, e diviene d' un bruno-giallastro. È composto di molibdato potassico, combinato con una quantità di fluoruro molibdico-potassico tale, che i due sali contengono una stessa quantità di potassio e di molibdeno. Nel fluoruro molibdico-potassico, al contrario, il fluorido molibdico contiene tre volte altrettanto fluoro che il fluoruro potassico. L'ossigeno dell' acqua di cristallizzazione è doppio di quello della potassa.

Ossifluoruro tunstico-potassico (fluato di tunsteno e potassa). Lo si ottiene con un metodo analogo a quello che impiegasi per la preparazione del sale precedente, al quale talmentè somiglia, che non

puossi distinguernelo al semplice aspetto. Ad una temperatura un poco sopra + 100 gradi, fiorisce, perde la sua acqua di cristallizzazione, che è di 4, 58 per 100, e riducesi in una polvere finissima. Il sale, così scarico d' acqua, può essere fuso senza che decompongasi. Il colore del sale fuso trae d' ordinario un poco al verde, e il vase di platino, in cui si operò la fusione, diviene d' un bruno-rossastro.

La composizione di questo sale è del tutto analoga a quella del precedente.

Fluoruro tantalico-potassico (fluato di tantalo e di potassa). Lo si ottiene mescendo dell' acido idrofluotantalico colla potassa, fino che non si vegga apparire un precipitato. Il miscuglio deve essere fatto a caldo; col raffreddamento il sale cristallizza in pagliette. È difficilmente solubile nell' acqua fredda, che tuttavolta lo scioglie completamente quando se ne adopera una bastante quantità. È molto più solubile nell' acqua calda. Facendo bollire la soluzione, il sale si decompone e fornisce un precipitato bianco polveroso, che contiene più acido tantalico del sale che rimane nel licore. Ottiensi pur questo sale mescendo del fluoruro potassico acido coll' acido tantalico e coll' acqua, e riscaldando il licore: dopo che il sale ha cristallizzato, la dissoluzione contiene del fluoruro potassico neutro. Se si discioglie il tantalato potassico nell' acqua bollente, e si aggiunga un eccesso d' acido idrofluorico alla soluzione, ottiensi un sale composto degli elementi medesimi, ma in proporzioni diverse; cristallizza in piccoli aghi corti, ed è, come il precedente, poco solubile nell'acqua. Nessuno di questi sali contiene acqua combinata, e si possono fondere, senza decomporli, riscaldandoli fino al rovente bianco in vasi chiusi. Non vengono decomposti facendoli fondere con bisolfato potassico: l' acido solforico svolgesi, ed il sale fuso fornisce dell' acido idrofluorico, quando lo si tratta coll' acido solforico acquoso.

Fluoruro titanico-potassico. Si prepara questo sale versando della potassa nell' acido idrofluotitanico fino che il precipitato prodotto cominci a non più disciorsi nel licore. Il sale cristallizza, col raffred-

damento, in pagliette simili a quelle dell'acido borico. Colla diseccazione, diviene d'un bianco di latte e setaceo. L'acqua lo scioglie senza decomporlo. Questo sale non ritiene punto d'acqua in combinazione; fondesi al calore rovente bianco senza perdere fluoruro titanico. Se lo si fa fondere con bisolfato potassico, prova una decomposizione parziale: un po' di fluoruro titanico si volatilizza, ma ne rimane la maggior parte. In questo sale il fluoruro titanico contiene due volte altrettanto fluoro, che il fluoruro potassico.

Il fluoro non fornisce, col cromo e col potassio, combinazione analoga alle precedenti, o almeno non si potè produrla. Forma al contrario delle combinazioni simili col selenio, coll'antimonio, col fosforo e coll'arsenico; ma questi composti non vennero fino al presente studiati. Non si pervenne a ottenere combinazioni del fluoro col cloro, non coll'iodo, nè col potassio.

Cianuro potassico (prussiato di potassa). Formasi quando si bruciano materie animali colla potassa: ma questo metodo non conviene per ottenerlo allo stato di purezza. La miglior guisa di prepararlo è quella d'estrarlo dal prussiato di potassa del commercio, che è un cianuro ferroso-potassico. Dopo aver privato questo sale della sua acqua di cristallizzazione, lo si introduce in una storta di porcellana, e lo si calcina finchè più non si svolga gas nitrogeno. Il cianuro ferroso è decomposto, e rimane del cianuro potassico mesciuto con un quadricarburo di ferro. Si separa il cianuro dal quadricarburo, disciogliendo il primo nella più piccola quantità d'acqua possibile, poi si evapora la dissoluzione a secchezza, nel vuoto, sull'acido solforico. Ottiensi così una massa cristallina, che si conserva assai bene sotto forma secca, entra in fusione senza decomporsi, e non prova che una decomposizione incompleta quando la si fa fondere al contatto dell'aria. Il cianuro potassico ha un sapor acre, un po' alcalino ed amaro, che lascia nella gola un gusto disaggradevole d'acido idrocianico. Reagisce alla guisa degli alcali, e spande l'odore dell'acido idrocianico. È solubilissimo nell'acqua: l'alcoole ne scioglie pure un poco. Le soluzioni

di questo sale vengono decomposte, sì dall'acido carbonico che dall'ossigeno dell'aria. Coll'evaporazione, è trasformato in carbonato potassico, carbonato e cianuro ammonici. Prova lo stesso cangiamento quando vuolsi conservarlo lungo tempo allo stato disciolto. Si cominciò ad usarlo in medicina.

Solfocianuro potassico (prussiato di potassa solforato). Lo si ottiene mescendo il cianuro ferroso-potassico colla metà del suo peso di solfo, e riscaldando il miscuglio in un matraccio di vetro, finchè la massa sia in fusione completa. Il solfo combinasi allora co'cianuri per produrre de' solfocianuri. Ma al calor necessario per operare la combinazione, il solfocianuro ferroso comincia già a decomporsi: formasi del solfuro di ferro, e svolgesi del nitrogeno e del solfido carbonico. Il solfuro di ferro comunica alla massa fusa un color nero. La combinazione del solfo co' cianuri comincia ad effettuarsi ad una temperatura poco superiore a quella del solfo che si fonde; ma perchè sia completa, è necessario che la massa intera sia fusa (1). Ad una temperatura troppo elevata, il solfocianuro ferroso si decompone completamente, ciocchè deve evitarsi; poichè in seguito si può decomporre il sale di ferro col carbonato potassico in guisa di aumentare la quantità del prodotto. La massa fusa si discioglie nell'acqua e il liquore si feltra. Il residuo nero che trovasi sul feltro è un persolfuro di ferro. Il liquore non tarda ad arrossare per la ossidazione del ferro. Lo si mesce con carbonato potassico, e, dopo averlo feltrato, lo si evapora a secchezza, e si tratta il residuo coll' alcoole che non discioglie il carbonato potassico messo in eccesso. Concentrasi la soluzione alcoolica, poi la si abbandona a sè stessa in un luogo asciutto, in cui a poco a poco il sale cristallizza.

(1) Se tutto non è trasformato in solfocianuro, ottiensi, trattando la massa coll' acqua, un liquido che forma coi sali di ferro de' precipitati dello stesso colore di quelli prodotti dall' acido gallico. Le dissoluzioni allungate d' acqua divengono d'un bruno-rossastro, e quelle, che son più concentrate, nere. Un miscuglio di cianuro ferroso-potassico e d' ipersolfocianuro potassico produce un simile liquido; non ci entra dunque per nulla l' acido gallico in questi fenomeni.

In tale stato, il solfocianuro potassico somiglia molto al nitro. Ha un sapore salato e fresco, simile a quello del nitro. Non contiene acqua combinata. Riscaldando, lungi dal contatto dell'aria, si fonde, diviene trasparente e sopporta il calor rovente senza decomporsi: col raffreddamento, ritorna solido, cristallino ed opaco. Riscaldato al contatto dell' aria, si decompone, e quando l' aria è umida od il sale non venne perfettamente seccato, il carbonio si ossida, svolgesi del carbonato ammonico, e formasi del solfuro di potassio; l' acqua, che si versa su questa massa calcinata, acquista il sapore e le proprietà delle soluzioni epatiche. Disciolto in una grande quantità d'acqua, il solfocianuro potassico si decompone a lungo andare a spese dell' aria.

La composizione di questo sale è siffatta, che il potassio, essendo ossidato e gli altri elementi trovandosi convertiti in ossacidi, il nitrogeno basterebbe per produrre un nitrato potassico neutro, il carbonio per produrre un bicarbonato, ed il solfo per formare un bisolfato potassico.

Ipersolfocianuro potassico. Dietro le sperienze di Woehler, lo si ottiene versando una dissoluzione di potassa caustica sull' acido idroipersolfocianico (viene a dire, sulla polvere gialla che risulta dalla decomposizione dell' acido idrosolfocianico: vedi l' acido idroipersolfocianico). Questa polvere combinasi con una parte della potassa che trovasi nella dissoluzione, e acquista una tinta più carica, ma non si discioglie. Essa è allor convertita in ipersolfocianuro potassico. Decantasi il licore, e si getta dell' alcoole sul sale per disciogliere l'alcali che potrebbe ancor aderirvi. Se allora si versa sopra dell'acqua pura, cangia colore, diviene d' un rosso rubino e disciogliesi nell' acqua, con cui forma un licore rosso-brunastro, perfettamente neutro. Dopo l' evaporazione, rimane una massa non cristallina, d' un bruno-rossastro, che screpola quando diseccasi interamente. L' acqua pura discioglie di nuovo questa massa, che non provò alcun'alterazione; ma è insolubile in un' acqua alcalina. Riscaldando la combinazione secca lungi

dal contatto dell'aria, essa si decompone, sublimasi del solfo e rimane un solfocianuro potassico fuso. L' ipersolfocianuro potassico viene decomposto dagli acidi, che ne precipitano dell' acido idroipersolfocianico. Esso non fornisce alcun precipitato rosso colle dissoluzioni d' ossido ferrico; i sali di piombo, d' argento, di mercurio e di rame ne vengono precipitati in rosso.

Selenicianuro potassico. Formasi quando si fa fondere del cianuro ferroso-potassico in una storta con selenio: del gas nitrogeno e del selenido carbonico si sviluppano, e rimane nella storta un miscuglio di seleniuro di ferro e di selenicianuro potassico. Disciolto nell'acqua ed evaporato a consistenza di sciloppo, il sale fornisce de' cristalli che perfettamente somigliano a quelli di solfocianuro potassico, e che non contengono punto d' acqua combinata. Si può fonderlo al calore rovente in vasi chiusi. La sua dissoluzione viene precipitata in rosso dagli acidi, e il precipitato somiglia al selenio. Tutti i sali a base debole forniscono pure un simile precipitato. Ignorasi ancora che precipitato esso sia, e che cosa divenga allora il cianogeno.

Telluricianuro potassico. Lo si ottiene facendo fondere il telluro col cianuro potassico, operazione per cui questi due corpi riunisconsi in guisa di formare una massa omogenea. Ma questa viene decomposta dall' acqua, che scioglie il cianuro potassico, e lascia un sedimento polveroso di telluro.

B. *Ossisali di potassio.*

Solfato potassico. 1.° *Solfato neutro.* Ottiensi per lo più come prodotto secondario nella preparazione dell' acido nitrico. I suoi cristalli affettano la forma di prismi obliqui a quattro piani, o di doppie piramidi a sei facce, e spesso, quando cristallizza per l' effetto d' una lenta evaporazione, favorita da un dolce calore, scorgesi al fondo del liquido una scintillazione che sembra partire da' grani cristallizzati; la luce che ne risulta è d' un giallo pallido. I cristalli non si alterano

all' aria; non contengono acqua di cristallizzazione, decrepitano al fuoco, e non si fondono che ad un'altissima temperatura producendo una massa che spezzasi talmente, raffreddandosi, che perde tutta la sua coerenza. 100 parti d'acqua ne sciolgono 8, 36 di questo sale, alla temperatura di 0, e per ogni grado al di sopra di questo punto, l'acqua ne discioglie 0, 1741 parti di più. È insolubile nell'alcoole.

2.º *Bisolfato potassico.* Lo si ottiene aggiungendo al solfato neutro la metà del suo peso d'acido solforico, e riscaldando il miscuglio in un crogiuolo di platino, fino che, al calore del rosso nascente, più non si svolga acido solforico. Dopo la soluzione del residuo e l'evaporazione del licore, il sale cristallizza in prismi. Il suo sapore è acido, quasi mordente: entra con facilità in fusione, diviene liquido com'olio, e perde il suo eccesso d'acido con una forte calcinazione. Esposto all'aria, fiorisce di leggeri alla superficie. È solubile in due parti di acqua fredda, e discogliesi in men d'una parte d'acqua bollente; l'alcoole versato nella sua dissoluzione, ne precipita un solfato neutro. Lo si usa principalmente per preparare gli acidi acetico e formico, come pure per la analisi di certi minerali, quelli, massime, che contengono tantalo o tunsteno.

Phillips trovò che, facendo disciorre in una piccola quantità di acqua calda il sursolfato che rimane dopo la preparazione dell' acido nitrico, mediante il nitro e l'acido solforico, il licore fornisce talvolta, col raffreddamento, un sale cristallizzato in raggi dilicati, che, secondo l' analisi di questo chimico, risulta dalla combinazione del solfato neutro colla metà dell'acido solforico acquoso necessario per produrre il bisolfato. È una specie di sale doppio, in cui la potassa e l' acqua costituiscono le basi, e trovansi in tali proporzioni, che l'alcali contiene due volte altrettanto ossigeno dell' acqua. È composto di 52, 45 parti d'acido solforico, 42, 8 parti di potassa e 4, 75 d'acqua. Decomponesi colla fusione, e la massa ridisciolta più non fornisce che solfato e bisolfato.

Iposolfato potassico. Lo si prepara precipitando l' iposolfato bari-

tico col solfato potassico, o l' iposolfato manganoso col solfuro potassico, ed evaporando il licore: il solfato potassico messo in eccesso, cristallizza il primo, perchè è meno solubile; continuando poi a concentrare la soluzione, ottengonsi de' cristalli d' iposolfato, che affettan la forma di doppie piramidi a sei facce. Non contiene acqua di cristallizzazione. A + 16 gradi, disciogliesi in 16, 5 parti d' acqua; ma a + 100 gradi, non ne occorrono che 1, 58 perchè si disciolga. È inalterabile all' aria.

Solfito potassico. Formasi quando si fa passare del gas acido solforoso attraverso una lisciva di potassa, finch' essa sia saturata. Si può a tale effetto usare il carbonato potassico. Il solfito cristallizza in foglie od in aghi, decrepita quando lo si riscalda e fiorisce all' aria, assorbendo dell' ossigeno. Disciogliesi in uguali parti d' acqua fredda.

L' acido solforoso forma colla potassa due sali, de' quali l' uno potrebbe chiamarsi *bisolfito potassico*, e cristallizza più facilmente dell' altro. I chimici d' ordinario confondono questi due sali.

Iposolfito potassico. Lo si ottiene facendo digerire il solfito neutro col solfo, o mescendo dell' acido solforoso con solfuro di potassio, finchè il miscuglio abbia perduto il suo colore. Questo sale è solubilissimo nell' acqua, ma non si discioglie nell'alcoole. Si può, evaporandolo in una storta, fino a consistenza di sciloppo poco denso, ottenerlo sotto forma cristallina. Formasi pure, quando si lascia esposta all' aria una dissoluzione di fegato di solfo, finchè sia sparito il colore del liquido: questa dissoluzione trasformasi poi in solfito, indi in solfato potassico. Allorchè, per preparar questo sale, si fa digerire il bisolfito potassico col solfo, svolgesi del gas acido solforoso. Se si discioglie il solfuro di potassio fino a saturazione nell' alcoole, e si abbandoni la soluzione a sè stessa in un fiasco non otturato, il sale forma de' cristalli bellissimi a misura che esso si produce, e si può privarlo del solfuro di potassio che vi aderisce, lavandolo con alcoole.

Nitrato potassico (nitro, *nitrum prismaticum*). Questo sale considerevole era già conosciuto dagli antichi. Non lo si ottenne dapprima che dalla efflorescenza dei terreni in Egitto, alle Indie, in alcune contrade del mezzogiorno d' Europa e dell' America. Indi in tutt' i paesi s' imparò a prepararlo. L' analisi de' vegetali lo fece scuoprire del pari in diverse piante, come la borragine, il finocchio e altre varie. In Francia, in Ispagna e alle Indie Orientali, se ne trova nel calcareo secondario, donde lo si può estrarre con vantaggio mediante la liscivazione. Pretendesi che si riproduca dopo alcuni anni nella pietra donde lo si trasse col lavacro, in guisa che questa possa darne varie volte di seguito. J. Davy, che esaminò la pietra da nitro dell' isola di Ceylan, sembra opinare che l' acido nitrico si formi a scapito degli elementi dell'aria in una roccia porosa ed umida, composta di carbonato calcico mescolato con feldspato, e nella quale si ritrovi da 2 $\frac{1}{2}$ fino ad 8 per 100 di nitro. Egli trovò in questa roccia de'vestigi leggeri di materie animali, ma non crede però sieno queste materie che abbiano fornito il nitrogeno necessario per la produzione del nitro, il quale inoltre non trovasi che alla superficie ove l' aria può penetrar nella roccia. Però si possono opporre a questa conghiettura tutti gli sperimenti eseguiti relativamente alla produzione artificiale del nitro, ed i quali si accordano in questo risultamento; cioè, non esser il nitrogeno dell'aria che produca l' acido nitrico, ma occorrere a tal uopo delle materie organiche nitrogenate. Se nelle grotte a nitro visitate da J. Davy, il sale non trovasi che alla superficie, ciò può derivare perchè la roccia (mentre che i nitrati si formano col tempo nell' interno della massa, a scapito delle materie organiche che contiene) a poco a poco disecchisi alla superficie, per effetto del contatto dell' aria: di guisa che la *capillarità* conduce a picciole riprese i liquidi dal di dentro al di fuori, e questi liquidi lasciano alla superficie, o all' incirca, il nitro che contengono.

L' artificiale produzione del nitro avviene d' ordinario per la

decomposizione delle materie animali che espongonsi all' influenza dell' aria, dopo averle mesciute con cenere e terra calcarea. La maggior parte delle materie di origine animale contengono dell'ossigeno, del carbonio, dell'idrogeno e del nitrogeno, con un poco di solfo e di fosforo. Quand' esse si putrefanno in luogo chiuso, o dopo essere state ammonticellate, i corpi combustibili combinansi fra loro, e il nitrogeno produce dell' ammoniaca coll' idrogeno : ma se l' accesso dell' aria non è limitato, questi elementi si ossidano e si trasformano in acido carbonico, in acqua, ec. ; mentre il nitrogeno passa allo stato di acido nitrico, che poi si combina cogli alcali e colle terre, in guisa di produr de' nitrati. I luoghi ne' quali vuolsi fabbricare del nitro debbono esser coperti d' un tetto, perchè la pioggia non trascini seco il sale.

A questi luoghi diedesi il nome di nitriere artificiali. Si mette sotto il tetto una terra mobile, la quale si mesce con avanzi di materie animali e vegetali, cenere, calce, o marna in mezzo a cui si mettono talvolta ramuscelli, che mantengono la porosità della massa. Del resto, si dispone il miscuglio per piccoli ordini o piccoli mucchi, che di frequente si mescono, o ne' quali si praticano de' piccoli fori, affinchè l'aria abbia più accesso. Tratto tratto è d'uopo irrorare il miscuglio d' urina, la quale contiene assai più nitrogeno che nessun'altra sostanza animale. Dopo due o tre anni, il nitrogeno è convertito in acido nitrico, e il nitro è formato. Si suole assicurarsene liscivando una piccola quantità della terra ed evaporando il liquore per farlo cristallizzare. Quando il terreno è buono a tale oggetto fornisce quattr' once di nitro per piede cubico. Pretendesi avere osservato che in tal caso si ottenga più nitrato potassico, che non potrebbe fornirne la potassa primitivamente contenuta nella terra. Se questa osservazione fosse esatta, sarebbe una nuova prova della formazione degli alcali per vie che ci sono ancora ignote.

Liscivasi la terra con acqua bollente, e si versa quest' acqua a

più riprese sulla terra fresca, finchè abbia acquistato un certo grado di concentrazione. Quest' acqua allora principalmente contiene del nitrato potassico, del nitrato calcico e del nitrato magnesico, de' cloruri potassico e sodico, ed una materia estrattiva che comunica al liquido un color bruno. I nitrati terrosi non sono suscettivi di cristallizzare: basta dunque aggiungere alla soluzione una lisciva di cenere di legna, fino che nulla più si precipiti, o mescere la terra col nitro, prima della liscivazione, con una sufficiente quantità di ceneri, per separare le basi terrose e combinar tutto l'acido nitrico colla potassa delle ceneri. Evaporasi quindi la soluzione bruna e togliesi la crosta del sale marino che formasi: lasciando raffreddare il liquore concentrato, il nitrato potassico cristallizza in prismi di un bruno-giallastro, che chiamasi *nitro greggio*. L'acqua-madre fornisce nuovo nitro sottomettendola ad una nuova evaporazione.

Il nitro greggio contiene de' cloruri alcalini e della materia estrattiva gialla, che ne alterano la purezza. Specialmente la esistenza dei cloruri è nociva, poichè è difficilissimo spogliarnelo: provengono dalle materie animali adoperate che sempre ne contengono in buon dato.

Per purificare il nitro greggio, lo si fa prima fondere ad un lento calore, affine di struggere la materia estrattiva; poi lo si ridiscioglie nell' acqua bollente, feltrasi il liquore e lo si lascia cristallizzare col raffreddamento. Ridisciogliendo i cristalli e facendoli una seconda volta cristallizzare, il nitrato diviene ancora più puro. Chiamasi allora *nitro purificato*.

In Francia, per purificare il nitro greggio, lo si mette in un mucchio, e, per lavarlo, vi si versa sopra a poco a poco l'acqua-madre proveniente dalla purificazione del nitro. Quest' acqua-madre è già saturata di nitro, e non discioglie che sali stranieri. Lavato il nitro in tale guisa, sciogliesi nell' acqua bollente, chiarificasi la soluzione con $\frac{1}{2000}$ (del peso del nitro) di colla forte (gelatina),

poi si lascia raffreddar il liquore chiarificato in una caldaia di rame larga e poco profonda, sotto il cui fondo l' aria circola liberamente, avendo cura di rimescere di continuo verso la fine, in guisa che il nitro precipitasi in piccoli grani, che tolgonsi con vasi a ciò adatti, ne' quali sgocciolano: indi si irrorano con piccole porzioni d' acqua pura, fino che il sale sia privo dell' acqua-madre, dopo di che si fa seccare. L' acqua-madre che rimane e ancora contien molto nitro, si mesce colla soluzione di quello che non fu purificato.

Secondo i metodi prescritti in Isvezia, si fa bollire la soluzione del nitro finchè si vegga apparire una crosta salina, e piccola quantità del liquore che si fa raffreddare, cristallizzi. Togliesi questa crosta che consiste in sale marino, e la si mette da parte. Quando la dissoluzione è concentrata abbastanza per cristallizzare, la si feltra e vi si aggiunge $\frac{1}{48}$ d' acqua; allora il sale marino, di cui cristallizzerebbe una parte col raffreddamento della soluzione bollente, trova bastante acqua per rimaner nel liquore, di guisa che il solo nitro cristallizza. Quando il liquore è abbastanza raffreddato per potere cristallizzare, lo si rimesce costantemente così che la rapidità del movimento gl' impedisca produrre grossi cristalli, e forminsi soltanto piccoli grani cristallini. Dacchè più non deponesi nitro, decantasi il liquido, e si mesce la polvere salina in un sacco di grossa tela, che si sospende per fare sgocciolar l' acqua. Nel tempo stesso si fa cader l' acqua a goccia a goccia nel sacco, mediante un imbuto; l' acqua-madre bruna portasi allor a poco a poco verso la parte inferiore, e le ultime porzioni di liquido che colano son quasi senza colore. Comprimesi indi il sacco sopra un piano inclinato, per ispremere ancor meglio la soluzione, che si riceve in un vase posto al di sotto; indi ritirasi il sale dal sacco e lo si secca. Oggidì più non usasi sacco, e lavasi il nitro, secondo il metodo francese, in vasi di legno. Il sale secco viene posto in un vase di ghisa, e riscaldato fino al punto in cui comincia a fonder-

si; quando cessa di spumeggiare, versasi la massa fusa in istampi di lamierino, che possano capirne 10 a 20 libbre, e ne' quali si lascia raffreddare.

Questo metodo è vantaggioso, sì perchè il nitro occupa, sotto tale forma, meno spazio, ed è impossibile perderne nel trasporto; sì perchè il nitro fuso ha con ciò il suggello della purezza, e non è più mestiero ricorrere a mezzi particolari per assicurarsi di sua bontà. In fatto, la spezzatura del nitro puro è radiata e d'ordinario a grossi raggi. Ora, basta un quarto di libbra di sale marino per venti libbre di nitro, onde i raggi sieno men grossi: l' aggiunta d' una mezza libbra di sale produce in mezzo la massa una striscia che non è raggiata; quando la massa ne contiene due terzi di libbra, non offre più una spezzatura radiata che sugli orli. Infine, se aggiungesi ancora più sale, la spezzatura cessa affatto di essere raggiata (1).

Però, in onta a questi vantaggi, il metodo di fondere il nitro e conservarlo in pani ha tali inconvenienti che non permettono d' introdurlo dovunque, e restringono la sua applicazione agli assaggi

(1) In Isvezia, ove ogni proprietario è obbligato fornire allo stato una determinata quantità di nitro di buona qualità, è importante avere un metodo con cui i contribuenti e i ricevitori del governo possano convincersi della bontà del prodotto, e la fusione del nitro, sotto questo punto di vista, è utilissima. Altrevolte, gettavasi il sale sopra il carbone acceso, e giudicavasi il suo grado di purezza dallo screpitare; ma spesso avveniva che a proprio interesse, e a danno del contribuente, il ricevitore stimava la qualità del nitro inferiore al valor reale. Oggi al contrario egli deve ricevere il nitro raggiato e chi consegna un nitro tanto impuro da non aver una spezzatura radiata, dopo essere stato fuso, deve riportarsi alla tassa arbitraria del ricevitore e dare una quantità di nitro impuro corrispondente a quella prescritta di sale da riceversi. Quanto al nitro non fuso, il ricevitore lo saggia facendone fondere una certa quantità in un cucchiajo di ferro, e versandolo in piccoli stampi di lamierino, in guisa che il pane abbia almeno un pollice di grossezza dopo la solidificazione. Questa prova si fa assai rapidamente, e si possono di leggeri impiegare tre cucchiai ad un tratto, e far trenta assaggi in un' ora. Questa guisa di trattare il nitro venne da poco immaginata da Gustavo Schwartz, e il governo la fece pubblicare, invitando i contribuenti a conformarvisi, senza per altro obbligarli a fornire nitro fuso.

che voglionsi fare prontamente su piccole quantità. In fatto: 1.o la composizione del nitro si altera, quando lo si espone ad un troppo forte calore, durante la fusione, allorchè ci cade del carbone, e per l'azione che produce la materia organica ch'esso contiene, poichè, sparsa in tutta la massa del nitro e riscaldata a poco a poco con esso, fornisce una gran quantità di nitrito potassico. Tale inconveniente sarebbe poco importante, se queste sostanze convertissero in carbonato potassico la porzione di nitro cui possono decomporre; ma il nitrito potassico risultante dalla loro azione cristallizza col nitrato e lo rende men proprio a vari usi. Così, quando i farmacisti si servono del nitro fuso per preparare delle polveri temperanti che consistono in un miscuglio di questo sale con surtartrato o surossalato potassico, la polvere esala l' odore dell' acido nitroso, e non può amministrarsi. 2.o Il sale fuso disciogliesi difficilmente nell'acqua, e quando lo si vuole adoprare per fabbricar la polvere da schioppo, per preparare l'acido nitrico, ecc., conviene sottoporlo ad una polverizzazione lenta e difficile che diminuisce il valore del prodotto, in ragione del tempo e della pena che esige.

Il nitro affetta la forma di lunghi prismi irregolari e striati, quando cristallizza in un liquore di volume limitato, vale a dire di 1 a 400 pinte. Al contrario, quando il volume del liquido giunge da tre a quattro mille pinte, il che rende il raffreddamento lunghissimo, cristallizza in grossi prismi a sei piani, con due facce più larghe, e terminati da due faccette: questi cristalli d' ordinario presentano delle cavità longitudinali nel loro interno. Sono tanto sensibili alle rapide variazioni della temperatura, che, quando prendonsi in mano, si spezzano d'ordinario in uno o più pezzi con uno scrocchio. Del resto, sieno voluminosi, o sien piccoli, contengono costantemente una moltitudine d' intervalli longitudinali che rinchiudon dell' acqua-madre ritenuta dall'attrazione capillare, così che il sale, sebbene puro per sè medesimo, è alterato dall'acqua-madre impura. Precisamente per tal ragione è vantaggiosissimo conturbare la cristallizzazione per ottenere il sale in gra-

ni. Quest' acqua-madre è pure cagione che il nitro, cristallizzato e non seccato col calore, si agglomeri e si umetti quando lo si pesta in un mortaio, anche dopo essere stato conservato lungo tempo; perciocchè dell' acqua è resa libera allorchè si rompono le pareti delle cavità che la rinchiudono. Seccando allora la massa infranta, cessa questo effetto, e si può in seguito polverizzare il sale. I cristalli di nitro sono inalterabili all' aria. Il sale comincia a fondersi prima di roventare, ed allora diviene liquidissimo. Ad una temperatura più elevata, fornisce del gas ossigeno e convertesi prima in nitrito potassico, poi in una combinazione d' ossido nitrico e di potassa. Ha un sapor acre, fresco ed amaro; è solubilissimo nell' acqua. 100 parti di acqua ne sciolgono, dietro le sperienze di Gay-Lussac, 13, 3 da 0, 29 a + 18 gradi; 74,6 a + 45 gradi, e 236 a + 97 gradi.

Allorchè il nitro contiene del sale marino in miscuglio, disciogliesi in maggior quantità; ma ho già detto nel primo volume che ciò deriva perchè una parte del nitro si decompone e trasformasi in nitrato sodico mentre formasi del cloruro potassico. Si pretese che il nitro si volatilizzasse nell' evaporazione della sua dissoluzione. Ma tale asserzione senza dubbio proviene da una perdita avvenuta per incognite ragioni durante la purificazione: almeno questa osservazione non venne confermata con esperienze esatte. Certo, quando distillasi una soluzione di nitro, esso non passa minimamente col vapore acquoso nel recipiente.

Il nitro è pochissimo solubile nell' alcoole a 0, 833; ed è interamente insolubile nell' alcoole assoluto.

Se si mesce il nitro col terzo del suo peso di carbone di legna, e si tocchi il miscuglio con un corpo acceso, brucia vivacemente; il carbone trasformasi in acido carbonico a scapito dell' ossigeno dell' acido nitrico, svolgesi del gas nitrogeno e del gas acido carbonico, e rimane un carbonato potassico. Il calorico, che l' acido nitrico conteneva, trovasi posto in libertà, e produce uno sviluppo di calore paragonabile a quello che accompagna la combustione del carbonio nel gas ossigeno.

Mescendo tre parti di nitro con due di potassa secca ed una di solfo, ottiensi una polvere che, riscaldata lentamente fino che cominci a fondersi, infiammasi tosto e brucia con uno strepito che assorda: le si diede il nome di *polvere fulminante*. La potassa che, colla fusione, si unisce al solfo, per produrre un solfuro di potassio, fa che la massa divenuta liquida si mesca perfettamente, in guisa che la decomposizione si opera nel medesimo istante su tutti i punti. La detonazione proviene dalla rapidità colla quale il nitrogeno svolgesi sotto forma di gas.

Se mesconsi tre parti di nitro in polvere fina con una parte di solfo ed una di segatura di legno ben secca, e si ponga questa polvere, unitamente ad una piccola moneta di argento, in mezza coccola di noce, poi vi si appicchi fuoco, essa brucia con tanta vivacità, che la moneta si fonde prima che la coccola sia bruciata. Il metallo passa allo stato di solfuro, ciocchè accresce la sua fusibilità. Chiamasi questo miscuglio *fondente di Baumè*.

Inviluppando in un pezzo di carta venti grani di nitro in polvere fina e cinque grani di fosforo, e percuotendo d' un colpo violento questo miscuglio con un martello, largo e caldo, prende fuoco e produce una straordinaria esplosione.

La maggior parte del nitro che si prepara serve alla fabbricazione della polvere. Questa componesi di nitro di solfo e di carbone, mesciuti insieme in proporzioni che variano secondo i paesi o secondo gli usi a' quali destinasi la polvere. La proporzione più ordinaria è quella di 76 parti di nitro, 15 di carbone e 9 di solfo. Polverizzate queste tre sostanze, le si mescono in un mortaio di legno duro mediante un pistello guernito di ottone, o in botti di legno che girano sul loro asse, e nelle quali introducesi unitamente alla massa un gran numero di piccole palle metalliche che, messe in moto dal rotear del cilindro, la riducono in polvere, e ne fanno un perfetto miscuglio. Questa operazione dimanda talvolta alcune ore. Terminatala, si umetta la massa con acqua e la si impasta; poi

la si espone a un dolce calore finchè sia quasi secca, e si passa attraverso un vaglio comprimendola, ciocchè le dà la forma di grani. Per polir questi grani, introduconsi in una botte riempiuta per metà, che si fa girare alcun tempo sul suo asse. L'ultima operazione consiste nel far seccare la polvere sopra piastre che non devono venir riscaldate che a vapore. Del resto, per quanto riguarda il meccanismo della preparazione della polvere, vi son molti metodi.

Il solfo rende la polvere più infiammabile, il carbone aumenta la forza dell'esplosione, e quando il miscuglio è ben fatto, la intera massa bruciasi in un istante. Il carbone e il nitro soli fornirebbero una polvere più forte, però meno facile a bruciare. Per la combustione della polvere, il solfo ed il carbone combinansi coll'ossigeno dell'acido nitrico contenuto nel nitro, donde risultano dell'acido solforico e dell'acido carbonico. L'acido solforico ed una parte dell'acido carbonico rimangono combinati colla potassa del nitro. Ma la maggior parte dell'acido carbonico svolgesi col nitrogeno dell'acido nitrico, sotto forma di gas, il cui volume sorpassa molte migliaia di volte quello che questi corpi occupavano in istato di polvere. Dopo la combustione, rimane una massa carbonosa che consiste in solfato e carbonato potassici ed in solfuro di potassio mescolati con carbone non bruciato.

La violenta esplosione che la polvere produce, dipende dalla rapidità con la quale si sviluppano i gas acido carbonico e nitrogeno, che, al momento dello sviluppo, vengono riscaldati fino al rovente dal calore prodotto durante la combustione. Meno la polvere è compatta, più è compiuta la combustione, e vieppiù grande è l'azione della polvere: quando si lascia in un fucile ordinario un piccolo vuoto fra la carica e lo stoppaccio, l'arma può crepare anche per una carica moderatissima, sì perchè tutta la polvere abbrucia e sì anche per l'espansione dell'aria rinchiusa tra la polvere e lo stoppaccio. Ma quando si comprime bene lo stoppaccio sopra la carica, una gran parte della polvere viene scacciata fuori, senza

essere stata bruciata, come vedesi spesso traendo un colpo di fucile sopra un terreno coperto di neve.

È facile determinare esattamente la composizione della polvere; quest'analisi è spesso necessaria, massime quando si tratta di munizioni di guerra. Si pesa la polvere da schioppo, la si riduce in polvere fina, e la si diluisce in sette volte il suo peso d'acqua calda; si getta il residuo sopra un feltro pesato, e lo si lava bene con acqua tepida. La porzione non disciolta consiste in un miscuglio di solfo e carbone; la si secca col feltro e pesasi il tutto. Il liquore feltrato e le acque di lavacro contengono il nitro; si evaporano fino a secchezza, e pesasi il nitro. Contiene, quasi sempre, un po' di sale marino, e più vi è di quest'ultimo, più la polvere è cattiva e debole, poichè la quantità reale di nitro trovasi diminuita altrettanto. Per determinare questa quantità, ridisciogliesi il nitro, e si versa del nitrato argentico nella dissoluzione. Ricevesi il precipitato sopra un feltro anticipatamente pesato, lo si lava e si secca ad un forte calore; o, ciocchè è preferibile, lo si fa fondere in un piccolo vase di vetro, di cui si conosce il peso. 100 parti di precipitato secco corrispondono a 41 di sale marino cristallizzato.

Per separare il solfo dal carbone ci sono due metodi:

1.° Secondo Gay-Lussac, si fa un miscuglio intimo d'una parte di polvere secca e d'una parte di carbonato potassico, perfettamente scevro d'acido solforico; vi si aggiunge poscia una parte di nitro e quattro parti di sal marino, e riscaldasi il tutto in un crogiuolo di platino. Il miscuglio brucia tranquillamente e divien bianco. Lo si scioglie nell'acqua, si satura la potassa con acido idroclorico e si precipita l'acido solforico con un sale baritico.

Per evitar le lentezze prodotte dalla precipitazione del solfato baritico, dal lavacro, ecc., si pesa del cloruro baritico roventato al fuoco e lo si scioglie in piccola quantità d'acqua il cui peso sia ugualmente determinato. Versasi allora questa dissoluzione nel liquore contenente l'acido solforico, avendo cura di non ce ne mettere più

che occorre per precipitare l'acido, il che dimanda grande attenzione e molta pazienza. Pesando il rimanente della soluzione del cloruro, si comprende quanto cloruro venne impiegato, e da questo si calcola la quantità di solfo. Occorrono 26 parti di cloruro baritico per precipitare l'acido solforico prodotto da 4,02 parti di solfo.

2.° Si soffiano sopra un tubo barometrico due palle, una vicina all' altra, e s'introduce nell' una il miscuglio di carbonio e di solfo. Dirigesi attraverso il tubo una corrente di gas idrogeno passata prima sul cloruro calcico; e quando questo gas iscacciò tutta l' aria atmosferica dalle palle, riscaldasi lentissimamente, alla lampana alcoolica, la palla contenente il miscuglio. Il solfo distilla e trovasi condotto dal gas idrogeno nella palla vuota. Quando non passa più solfo, si lascia raffreddare il carbone e il solfo nel gas idrogeno; poi si spezza il tubo fra le due palle, si pesa il solfo e il carbone col vetro: indi questo si netta, e così si determina il peso del solfo e del carbone. Sostituendo il gas cloro al gas idrogeno, perviensi ad un risultamento, per così dire, ancor più certo: ma allora non si ottiene che il peso del carbone, e l'operazione è molto più malagevole.

Nitrito potassico. Lo si ottiene, decomponendo il sottonitrito piombico col carbonato potassico, o tenendo del nitro allo stato di fusione in un crogiuolo di platino o di ferro, finchè il rigonfiamento, prodotto dal gas ossigeno che svolgesi, diminuisca alla stessa temperatura a cui ha cominciato. Disciogliesi il sale e si evapora il liquore fino al punto di cristallizzazione. D' ordinario si formano dapprima de'cristalli di nitrato potassico non decomposto, poi, concentrando di nuovo il liquore, ottengonsi de'cristalli di nitrito. Questo sale è senza colore, non reagisce alla maniera degli alcali, ed umettasi all' aria.

Ossido nitrico e potassa. Ho già parlato di questo composto, trattando del gas ossido nitrico; lo si ottiene calcinando del nitro in un crogiuolo d' argento finchè non si svolga più ossigeno; dopo di che

si discioglie il residuo nell' acqua. Secondo Hess, questo sale molto somiglia al nitro fuso; ha una spezzatura raggiata. Più solubile nell'acqua calda che nella fredda, cristallizza come il nitro, ma attrae l'umidità dell' aria ed ha un sapore alcalino. Non è solubile nell' alcoole, non contiene punto di acqua combinata, e risulta, secondo Hess, da 61, 14 parti di potassa e 38, 86 d' ossido nitrico. Per assicurarsi della sua purezza, se ne introduce un poco in un provino rovesciato e pien di mercurio, poi vi si aggiugne un po' d' acido idroclorico. Se allora sviluppasi un gas senza colore, ciò prova che il sale è puro; se il gas è rosso, il sale contiene anche dell' acido nitroso non decomposto.

1.° *Fosfato potassico. Fosfato neutro.* Lo si ottiene saturando dell'acido fosforico con carbonato potassico, finchè il liquore reagisca alla guisa degli alcali, evaporando in seguito questo a consistenza di sciloppo, e lasciandolo raffreddar lentamente; il sale rappigliasi in una massa raggiata cristallina, che attrae l' umidità dell'aria ed è insolubile nell'alcoole.

2.° *Bifosfato potassico.* È facile ottenerlo sotto forma di grossi cristalli regolari, solubili nell' acqua ed insolubili nell' alcoole. Contiene 13, 18 per 100 d' acqua, il cui ossigeno è doppio di quello della potassa. Vari autori fecero menzione d' un sale con un maggiore eccesso di acido, la cui esistenza per altro non è abbastanza comprovata, e pare sia una semplice dissoluzione del precedente, nell'acido fosforico liquido, il quale, come si sa, non può venir diseccato che al calore rovente.

3.° *Sottofosfato potassico.* Lo si prepara aggiungendo dell' idrato potassico ad uno de'sali precedenti, e togliendo l'eccesso d'idrato mediante l' alcoole; il sottosale precipitasi sotto forma d'un liquido oleaginoso. È deliquescente, e non entra in fusione al rosso nascente. Alcuni chimici pretendono che, aggiungendo potassa caustica in eccesso all' ipofosfito potassico, e riscaldando il sale fino al rovente, ottengasi un sottosale pochissimo solubile nell' acqua che, dopo essere stato disciolto nell' acqua bollente, precipitasi in grani cristallini,

che gli acidi facilmente disciolgono, e che gli alcali precipitano da questa dissoluzione. La natura di questo sale non sembra ben conosciuta. Non è soltanto un sottofosfato potassico; poichè nè la potassa nè l' ammoniaca precipitano il sale neutro, e il fosfato potassico, roventato coll' idrato potassico, è deliquescente all' aria.

Fosfito potassico. È un sale incristallizzabile, deliquescente, insolubile nell' alcoole.

Ipofosfito potassico. Lo si ottiene allorchè il fosforo si ossida a scapito dell' acqua in cui lo si faccia bollire coll' idrato potassico. Non cristallizza, ma forma una massa salina, solubile nell'alcoole, liquefacentesi all' aria più prontamente del cloruro calcico. La sua solubilità nell' alcoole fornisce un metodo facile per separarlo da' sali precedenti allorchè ne contiene.

Clorato potassico. La preparazione di questo sale già venne descritta nel primo volume, quanto alle principali circostanze. Essa consiste nel far giungere il gas cloro in una dissoluzione di carbonato potassico, finchè il liquido più non ne assorba. Il tubo che conduce il gas è facilmente ostruito dal sale che formasi al suo orificio; è perciò ch' io attacco d' ordinario alla sua estremità, coll' intermezzo d'un tubo flessibile di caoutchouc, un imbuto di vetro: la corrente del gas acquista con questo metodo tanta forza da rompere la crosta salina più larga e più sottile che formasi. La lisciva è spesso leggermente colorita in rosso dall' acido manganico (1); ma questa colorazione sparisce, tosto che il liquore è interamente saturato di cloro. Il che si conosce quando un pezzetto di carta di tornasole ne viene tosto imbianchito, e la polvere d' indaco, che vi si getta, acquista un colore di ruggine.

I sali che formansi durante l'assorbimento del cloro non consistono dapprima che in clorito e in cloruro potassici, il primo de' quali rimane in dissoluzione, mentre si precipita l'ultimo. È dunque assai conveniente ritrar la lisciva quando è saturata di cloro circa per metà, decantare la

(1) L'acido manganico può provenire o dal manganese contenuto nella potassa, o da una porzione di clorido manganico volatile.

porzione non cristallizzata, lavare i cristalli con un po' d' acqua, mescere l'acqua di lavacro con quella che fu decantata, e continuar a far passare una corrente di cloro attraverso il liquore.

Ciò che cristallizza in principio, è cloruro potassico, con sì poco clorato, che non merita la pena di tentare d' estrarlo. Per giudicar approssimativamente della proporzione di quest' ultimo, si fa seccare il sale, e gettasi una piccola porzione su' carboni ardenti; quando crepita soltanto, e non produce che una volta o due una piccola detonazione, è inutile estrarne il clorato. Più tardi il liquido, in cui si fa giungere la corrente di cloro, fornisce più sale e questo più e più abbonda di clorato; da ultimo, il gas non viene più assorbito, il licore prende un odore di cloro e più non si forma clorato. In generale, si può ammettere che la lisciva sia saturata quando perde il color rosso che acquistò nell'operazione, e divien gialla. La si decanta allora dal sale; questo si lascia sgocciolare, lo si scioglie in due volte e mezzo o tre volte il suo peso di acqua bollente, e feltrasi la dissoluzione calda attraverso carta bibula. A misura che si raffredda, il clorato potassico cristallizza in pagliette che sono talvolta iridescenti. Dopo il raffreddamento, decantasi il liquore, che contiene tanto poco clorato da non valere la pena che lo si evapori. Ridisciogliesi il sale, e lo si fa cristallizzare di nuovo. È puro quando la sua soluzione nell'acqua non viene precipitata dal nitrato argentico.

Il liquore saturato di cloro, che fornì, durante l'operazione, de' cristalli di clorato, si evapora fino alla metà, poi si abbandona a sè stesso; fornisce ancor de' cristalli che sono un miscuglio di clorato, di carbonato e di cloruro potassici; se ne estrae il clorato come dicemmo. Durante questa evaporazione d'ordinario si svolge una quantità di gas, la cui natura non venne per anco esaminata, e il licore acquista un color rosso-giallastro, dovuto alla esistenza del cloruro manganoso. Il sale che rimane nell'acqua-madre contiene poco o nulla di clorato potassico. Con una nuova evaporazione, si ottengono inoltre piccoli cristalli, che sono un miscuglio cristallino, o un sale doppio, composto

di cloruro e bicarbonato potassici. Disciogliendo questi sali nell'acqua bollente ed evaporando lentamente la soluzione, essa fornisce de' cristalli ottaedrici regolarissimi, che altro non sono fuorchè cloruro potassico; ma, ottenuto per tale via, questo sale cristallizza soltanto sotto questa forma. Se la lisciva non venne saturata di cloro, contiene molto clorito potassico, che si decompone durante l' evaporazione, con un fortissimo sviluppo di gas; nel tempo stesso una porzione di clorato potassico cristallizza. Questo gas, che ancora non venne esaminato, potrebbe essere gas ossigeno.

Il clorato potassico ha un sapor fresco, nauseabondo e disaggradevole, quasi come quello del nitro. Secondo Gay-Lussac, 100 parti d'acqua ne sciolgono 3 $\frac{1}{3}$ parti a zero; 6 a + 15 gradi; 12 a + 35 gradi; 19 a + 49 gradi, e 60 a + 104 gradi; termine di ebollizione della soluzione saturata. Pestandolo con forza in un mortaio, scoppietta, diviene luminoso e gitta scintille. Riscaldato fino al rovente in una storta di vetro, fornisce 39, 15 per 100 del suo peso di gas ossigeno, e lascia del cloruro potassico.

Macinandolo in un mortaio col solfo, detona, sì a parte a parte, che ad un tratto: la detonazione si opera ancora più facilmente percuotendo questo miscuglio con un martello, dopo avernelo posto sopra un' incudine. Ma è molto pericoloso operare il miscuglio di queste due sostanze, e per conservarlo occorrono assai precauzioni; poichè si trovò che talvolta detona senza cagione apparente.

Un miscuglio di clorato potassico e carbone detona del pari, ma soltanto per l'avvicinamento d' un corpo acceso. Berthollet propose di adoperar questo sale per preparare la polvere da fucile. Impiegato a tal uopo, produsse effetti incredibili; ma quando si volle fabbricare una gran quantità di questa polvere, la massa fece esplosione ed uccise due uomini.

Del fosforo inviluppato in un pezzo di carta con un poco di questo sale, detona quando lo si colpisce con un martello e produce una forte esplosione, per cui il fosforo bruciante viene talvolta lanciato da tut-

te le parti, in guisa che è necessario eseguir l'esperienza in luogo ove il fuoco non possa produrre alcun danno. Simili detonazioni possono esser prodotte col cinabro, col solfuro di potassio, collo zucchero, cogli olii volatili ec.; ma dimandano, per prodursi, una violenta percossa con un martello riscaldato. Si può del pari infiammare il miscuglio con alcune gocce di acido solforico concentrato, o toccandolo con un tubo umettato di quest'acido. Quando pestasi il sale con cotone secco, detona qua e là, ed il cotone talvolta s'infiamma. Se si mesce del clorato con zucchero, cinabro, solfo o carbone, e si getti il miscuglio nell'acido solforico, vedesi apparire una fiamma senza esplosione.

Oggidì molto generalmente profittasi di questa proprietà del clorato potassico per farne degli accendi-fuoco. Si prendono trenta parti di questo sale in polvere fina, si mescono con dieci parti di solfo triturato e sottoposto alla levigazione, otto di zucchero, cinque di gomma arabica e tanto cinabro per colorire il miscuglio in rosso. Cominciasi a macinare insieme lo zucchero, la gomma ed il sale, poi si aggiunge dell'acqua al miscuglio per ridurnelo in pappa e finalmente si aggiunge il solfo: allora s'impasta bene la massa umida affine che il miscuglio divenga intimo. Non devesi mescere il solfo in istato secco cogli altri ingredienti, poichè avvennero esplosioni che uccisero gli operai. S'immergono de' solfanelli in questa poltiglia, in guisa che ne rimanga uno strato sottile sul solfo, poi si fanno seccare. Non si può esser sicuri della loro infiammabilità che dopo alcuni giorni, poichè la gomma ritiene l'acqua lungo tempo. Per servirsene, s'immerge la loro estremità nell'acido solforico concentrato; la massa si accende, e dà fuoco al solfo, che abbrucia poi il legno. Per far simili accendi-fuoco, si adopran d'ordinario piccoli oricanni, ne' quali si mette dell'amianto imbevuto d'acido solforico. Quest'amianto ha per oggetto di impedire al solfanello d'immergersi soverchiamente nell'acido perchè il legno non ne sia bagnato; l'amianto opponesi che resti acido aderente al solfanello e previene così i guasti che produrrebbe, se ne cadesse una goccia sulle mobilie o su' vestiti. Del resto, è d'uopo te-

nere l'oricanno ben chiuso, poichè l'acido solforico attrae l'umidità dell'aria e così perde la proprietà d'infiammare il miscuglio.

Da qualche tempo si preparò col clorato potassico una sorta di polvere, che chiamasi polvere da percussione, poichè prende fuoco quando vi si batte sopra, e la quale si adopera in sostituzione dell'acciarino nei fucili da caccia. Si prepara in vari modi. Il più semplice è prendere dieci parti di polvere da schioppo ordinaria, liscivarla con acqua e mescere intimamente il residuo ancor umido con cinque parti ed un quarto di clorato potassico ridotto in polvere estremamente fina. Si può ridurre la massa in poltiglia abbastanza chiara, poichè il sale è poco solubile nell' acqua fredda, ed il miscuglio si opera meglio quando la massa non è troppo densa. Questa polvere è pericolosa a maneggiarsi quand'è secca. Si proposero varie guise di minuire il rischio che offre il suo uso. Dapprima se ne fecero de' grossi grani, de' quali uno si pose nel bacinetto, ove prendeva fuoco percosso dal cane. Ma talvolta questi grani facevano esplosione nella scatola in cui si conservavano. Indi si fecer più grossi e si ricoperse ciascuno di cera. Infine si fece colare una goccia del miscuglio liquido in piccoli ditali di rame, lasciandola seccare. Il fucile porta in luogo di bacinetto un piuolo diritto di acciaio, che entra in un buco penetrante fin nella polvere contenuta nella canna; caricato il fucile, si mette il piccolo ditale di rame sotto questo piuolo, e, scaricando il cane, cade sopra, per cui s' infiamma la polvere, e il fuoco entra nella canna. Per la combustione di questa polvere formasi, oltre il cloruro potassico, un poco di solfato potassico e di gas cloro, per cui prontissimamente s'irruginisce il fucile; presentemente si sostituisce alla polvere da percussione il fulminato mercurioso, che egualmente introducesi in piccoli ditali di rame.

Ossiclorato potassico. Questo sale venne scoperto dal conte Stadion. Lo si ottiene facendo fondere il clorato potassico, versandovi sopra dell' acido solforico concentrato, e stillando il miscuglio, ad una temperatura di + 40 a + 50 gradi, fino che più

non sia giallo. Disciogliesi allora la massa salina acida nell' acqua bollente e la si abbandona a sè stessa, perchè cristallizzi. Quello che non cristallizza è un bisolfato potassico. Il sale cristallizzato privasi, con una o due nuove cristallizzazioni, di tutto il solfato potassico. È senza colore, ha un sapor debole di cloruro potassico; esige 55 parti in peso di acqua a + 15 gradi per disciorsi, ma viene disciolto in grande quantità dall' acqua bollente. È insolubile nell' alcoole. Debolmente detona se lo si macina col solfo. Riscaldato fino a circa + 200 gradi, si decompone, fornisce 44 per 100 del suo peso d' ossigeno, e lascia del cloruro potassico. Questo sale si forma pure quando si decompone una dissoluzione saturata di clorato potassico co' fili di platino della pila elettrica; deponesi allor a poco a poco intorno il filo positivo.

Clorito potassico. Ottiensi questo sale, nella preparazione del clorato, quando interrompesi l' operazione allorchè il liquore scolorisce la carta di tornasole, senza prima tingerla in un azzurro più vivo. Esso ha la proprietà di distruggere i colori vegetali. Il suo odore e il suo sapore sono particolari, e ricordano quelli dell' acido cloroso, a somiglianza che il sapor de' solfiti ricorda quello dell' acido solforoso. Evaporando la dissoluzione, il sale si decompone in gran parte, svolge molto gas, e se si continua l' evaporazione ad una temperatura di + 40 gradi, dopo aver messo da parte il clorato potassico che si depone, rimane una massa salina che detona debolmente, e che, messa in digestione coll' alcoole, converte questo in un liquore particolare analogo all' etere.

Bromato potassico. Lo si ottiene sciogliendo del bromo in una lisciva di potassa caustica; il bromato precipitasi a misura che prende origine, mentre rimane del bromuro disciolto nel liquore. Si può del pari prepararlo (ma allora è men puro) facendo passare il cloro in una dissoluzione concentrata di bromuro potassico, alla quale siasi aggiunto un eccesso di potassa. È poco solubile nell' acqua fredda, disciogliesi molto meglio nell' acqua bollente, e si depone col raffreddamento sotto forma di piccoli aghi ammuc-

chiati, o di pagliette non brillanti. Al fuoco comportasi come il clorato.

Iodato potassico. Si può ottenerlo con un metodo analogo a quello che serve alla preparazione del clorato. Ma è più vantaggioso far giungere del gas cloro nell' iodo che assorbe il gas, e forma con esso un composto che saturasi con potassa caustica: l' iodato potassico ch' è poco solubile, si separa, e il cloruro potassico rimane disciolto nel liquore. Ridisciogliesi l' iodato nell' acqua bollente, e lo si lascia cristallizzare. Fornisce piccoli cristalli che non provano alcun' alterazione all'aria, fondonsi per l' azione del calore, cominciano a bollire e perdono allora 22, 59 per 100 del loro peso di ossigeno. L'iodato potassico esige, per decomporsi, un calore un po' più forte di quello ch' è necessario pel clorato: il residuo consiste in ioduro potassico. Una parte di sale esige 13, 45 d' acqua a + 14 gradi per disciorsi. È insolubile nell' alcoole. L' acido solforico lo scioglie mediante il calore, senza decomporlo.

Questo sale combinasi con una maggior quantità di potassa e forma così un *sottosale* che è solubile nell' acqua e cristallizzabile, ma di cui non si sono peranco esaminate nè la composizione nè le proprietà.

Carbonato potassico. 1.° *Bicarbonato potassico.* Lo si ottiene saturando d'acido carbonico una dissoluzione concentrata di potassa purificata. Il miglior modo di procedere consiste nel versar questa soluzione in un piatto di gres che ponesi in un tino, sopra un liquido in istato di fermentazione spiritosa; la potassa assorbe così l' acido carbonico, ed il sale cristallizza. Questo metodo è facile a usarsi presso i fabbricatori d' acquavite, che lasciano lungo tempo la massa in fermentazione. Quando apresi il tino, se ne ritrae il vase contenente la lisciva, decantasi la parte liquida di questa, e si fanno seccare i cristalli su carta bibula.

Si può anche preparare il bicarbonato potassico, sebbene con maggiore spesa, in un apparato di vetro, osservandone le regole che

io diedi altrove, relativamente alla preparazione dell' acqua carica d' acido carbonico.

La lisciva di potassa saturata di acido carbonico depone una certa quantità d' acido silicico dianzi combinato coll' alcali; ma è lungi dall'abbandonarnelo tutto come pretendesi d'ordinario. Un'altra porzione d' acido silicico si precipita, mentre il sale cristallizza, dopo una dolce evaporazione. I cristalli sono quasi scevri d' acido silicico. La lisciva saturata d' acido carbonico perde una parte di quest'ultimo, quando la si fa bollire. Il perchè, è d' uopo tanto concentrarla finchè cristallizzi mentre la si satura d' acido carbonico, o almeno ch' essa non esiga per ciò che una leggera evaporazione, la quale si agevola esponendo il liquore in un vase piatto e in un luogo caldo. La miglior guisa di ottener de' cristalli e averli regolari quant' è possibile, è quella di abbandonar il liquore alla evaporazione spontanea in un luogo secco. I cristalli, che spesso sono mesciuti con acido silicico, debbono venir ridisciolti nella minor quantità possibile d'acqua a + 50 gradi; si feltra il liquore che cristallizza col raffreddamento.

Il bicarbonato potassico ha un sapore alcalino, ma non acre. Reagisce debolmente alla maniera degli alcali e disciogliesi in quattro parti d' acqua fredda e in $\frac{5}{6}$ di parte d' acqua bollente. Esige 1200 parti d' alcoole bollente per disciorsi. L' aria non gli fa provare alcuna alterazione. Contiene 8, 97 per cento d' acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è in quantità uguale a quel della base.

Questo sale non dev' essere disciolto in vasi di ferro, poichè l' eccesso d' acido carbonico discioglie il ferro con isviluppo di gas idrogeno. Il liquore acquista in tal caso un color giallo o rosso, e contiene un sale doppio di carbonato ferrico-potassico, il quale non si decompone per nulla durante la diseccazione e si ridiscioglie nell' acqua. Colla calcinazione o coll' aggiunta della calce viva, viene decomposto, e fornisce potassa scevra di ferro.

2.° *Sesquicarbonato potassico.* Lo si ottiene facendo bollire una dissoluzione del sale precedente finchè più non si svolga acido carbonico co' vapori acquei. Durante quest' operazione il bicarbonato perde un quarto del suo acido, e, dopo il raffreddamento del liquor concentrato, fornisce de'cristalli che umettansi all'aria e non si disciolgono punto nell' alcoole. Ottiensi immediatamente il sesquicarbonato, facendo disciogliere nell' acqua calda 100 parti di carbonato neutro e 131 parti di bicarbonato in polvere fina, e lasciando poi raffreddar il liquore.

Questo grado di combinazione, in cui l' acido carbonico contiene tre volte l' ossigeno della base, venne scoperto nel 1809 da Berthollet.

3.° *Carbonato potassico neutro* (alcali vegetale fisso, alcali di tartaro, sal di tartaro, ecc. degli antichi chimici). È contenuto nella potassa del commercio, ove trovasi mesciuto con diversi sali stranieri, e donde si estrae nella seguente maniera: si versa sulla potassa un peso uguale al suo d' acqua fredda, con cui la si lascia in contatto da ventiquattro a quarantotto ore, rimescendola spesso; poscia si decanta il liquore e lo si evapora a secchezza. I sali stranieri rimangono la maggior parte senza disciorsi: devesi per ciò astenersi dal lavare il residuo, poichè questi sali si discioglierebbero. Si può parimenti disciorre la potassa del commercio in una maggiore quantità d'acqua, ed evaporare la soluzione feltrata finchè il suo peso specifico sia di 1,52: mettesi allora in luogo freddo, in cui i sali stranieri cristallizzino e si decanta il liquore; con questo metodo provasi una minor perdita. Ma il sale ottenuto per questa guisa contiene del solfato, del silicato e del cloruro potassici.

Per ottenere il carbonato potassico neutro in uno stato più puro è d' uopo ricorrere ad uno de' metodi seguenti:

A. Si espone del bicarbonato potassico in un crogiuolo di platino, ad un calore che non arrivi a farlo roventare, e lo si mantiene a questa temperatura finchè la metà dell'acido carbonico si sia svi-

luppata coll'acqua di cristallizzazione. Disciogliendo poi il sale nell'acqua, lascia un residuo grigio, che è acido silicico, divenuto insolubile per l'azione del calore. Riscaldando il sale fino al rovente, l'acido silicico scaccia l'acido carbonico, e disciogliesi poi nella potassa; se, al contrario, non riscaldasi il sale, l'acido silicico che si depose coi cristalli, si ridiscioglie nell'acqua. Il liquore feltrato viene evaporato a secchezza ed il sale conservato in un fiasco di vetro bene otturato. Il carbonato preparato in tal guisa è quello che si preferisce nelle analisi chimiche.

B. Bruciasi del bitartrato potassico (cremor di tartaro) in vasi di ferro o di platino, finchè l'acido tartrico sia distrutto: rimane un carbonato potassico, la cui soluzione per altro è carica di calce e non iscevra d'acido silicico. Se lasciasi in riposo in un vase di vetro alcune settimane, depongonsi sulla interna parete del vase piccoli cristalli che sono un carbonato calcico.

C. Si mesce insieme del bitartrato potassico e del nitro purificato, e si getta il miscuglio, in piccole porzioni, in un crogiuolo di ferro riscaldato, in cui esse abbruciano, gli acidi reciprocamente distruggonsi, e si ha un carbonato potassico per residuo. Gli antichi chimici davano al sale così preparato il nome d'*alcali extemporaneum*. Se prendonsi uguali parti de' due sali, ne risulta ciò che altra volta chiamavasi *flusso-bianco*, poichè il carbonio dell'acido tartrico è completamente bruciato; ma questo prodotto contiene del nitrito potassico. Due parti di bitartrato potassico ed una di nitro forniscono il *flusso-nero*, così detto poichè una porzione del carbonio dell'acido tartrico rimane senz'esser bruciata, e colorisce la massa salina, che ottiensi pura liscivandola. Il nome di *flusso* venne dato a questa massa, poichè si usa come fondente nella ripristinazione degli ossidi metallici.

Il carbonato potassico ha un sapor acre, ma non caustico; perciò chiamavasi un tempo *alcali dolcificato*. La sua affinità per l'acqua è tale, che all'aria risolvesi in un liquido concentrato di consi-

stenza oleaginosa, che gli antichi chimici nominavano *olio di tartaro per deliquescenza*. Si può ottenerlo cristallizzato, evaporando la dissoluzione finchè abbia acquistato un peso specifico di 1, 62, valutato finchè è caldo il liquore: versasi allora in un vase cilindrico di vetro lungo e ristretto, in cui lentamente si lascia raffreddare: il sale si cristallizza in lunghe tavole romboidali, che cominciano a cadere in deliquescenza tosto che espongonsi all'aria. L'acqua-madre che, raffreddata, ha un peso specifico di 1,62, fornisce tuttavia dei cristalli quando la si fa evaporare di nuovo. Questo sale è insolubile nell'alcoole, e lo si usa talvolta per iscevrare dalla sua acqua l'alcoole non concentratissimo. I cristalli contengono 20 per cento di acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è doppio di quello della base. Il sale ottenuto coll'evaporazione a secchezza è anidro. Se lo si fa roventare fortemente in una corrente di vapore d'acqua, l'acido carbonico se ne sviluppa, e formasi un idrato potassico. Esponendolo ad un calor rosso-bianco intensissimo, dopo avernelo mescolato con carbone, fornisce del gas ossido carbonico, e passa allo stato di potassio.

Gli usi di questo sale in chimica, in farmacia e nelle arti sono molto diffusi. È dunque importante poter determinare la quantità di carbonato potassico o di potassa pura che contiene il carbonato greggio, vale a dire la potassa del commercio; poichè questa contiene un gran numero di corpi stranieri, la cui esistenza è dovuta al modo di preparazione (che sarà descritto alla fine del terzo volume) e che vi si ritrovano costantemente: tali sono il fosfato, il solfato e il silicato potassici, oltre che il sale marino: inoltre è talvolta mesciuta a bella posta con mattone in polvere, sabbia ed altre materie straniere: quando fu mal conservata, contiene dell'acqua che ne aumenta il peso. Il metodo che adoprasi per determinare la proporzione di carbonato potassico o di potassa, consiste nel cercare quanto acido solforico allungato fino ad un certo punto occorra a saturare esattamente una quantità conosciuta di potas-

sa. Quando si conosce la quantità di potassa pura ch'è necessaria per saturare una certa quantità d'acido di prova, è facile dedurne la proporzione di potassa contenuta in una potassa di commercio. Richter, che primo descrisse il metodo di far questo assaggio, si è servito di pesi per determinarne le quantità. Ma, in tal modo operando, l'assaggio diviene più lungo, e deve considerarsi come una vera analisi. Descroizilles fece dunque un miglioramento considerevole, proponendo l'uso delle misure in vece di quello dei pesi. Il suo metodo, che i fabbricatori hanno da lungo tempo adottato, è il seguente.

Disciolgonsi 10 grammi di potassa in una quantità d'acqua tale, che la dissoluzione occupi un volume di 100 centimetri cubici; feltrato il licore, se ne prende la metà, vale a dire 100 mezzi centimetri cubici. Si satura in seguito questa dissoluzione con un acido solforico allungato, preparato con 80 grammi d'acido concentrato ed una tale quantità d'acqua che il liquore occupi un volume uguale a 0,8 d'un litro. Per misurare la quantità di liquore di prova che adoprasi, Descroizilles si serve d'un vase cilindrico, simile ad un provino, diviso in 100 parti, delle quali ciascuna ha la capacità di un mezzo-centimetro cubico (o $\frac{1}{2}$ grammo d'acqua stillata). La gradazione comincia in alto dallo zero e si termina al fondo del vase dal 100; così essa dà immediatamente la misura dell'acido adoprato per la saturazione. Il punto di saturazione viene determinato colla carta di tornasole, e si sottrae un grado dell'acido impiegato per compensare la soprassaturazione che avviene necessariamente. Ma siccome si tratta di giungere in questo assaggio al punto di saturazione colla maggiore esattezza possibile, il che non è agevole, Gay-Lussac propose alcuni cangiamenti al metodo di Descroizilles, che lo rendon più esatto e d'una esecuzione più facile. Del pari che Descroizilles, Gay-Lussac usa un liquor probatorio fatto con 5 grammi d'acido concentrato e la quantità d'acqua necessaria per produrre un volume di 100 mezzi centimetri cubici (vale a dire 100 divisioni del

provino). Per preparare una quantità di liquore di prova che basti per vari assaggi, se ne fa un miscuglio di 962, 09 grammi d'acqua stillata con 100 grammi d'acido solforico stillato, il cui peso specifico sia 1,8427 alla temperatura di + 15 gradi. Ma, in vece di usare 5 grammi di potassa, Gay-Lussac non ne adopera che 4,807 grammi, quantità al tutto uguale a quella di potassa pura e anidra che viene neutralizzata da 5 grammi d' acido solforico concentrato; con tale disposizione si giunge direttamente ad un risultamento tale, che la quantità di potassa pura, contenuta nella potassa di cui si saggiano 4,807 grammi, trovasi espressa in centesimi dal numero di divisioni notate (vale a dire di mezzi centimetri cubici).

Per pesare la potassa, Gay-Lussac raccomanda che prendansi de' campioni in diversi luoghi della massa che vuolsi saggiare; dopo averneli bên mesciuti, se ne pesano 48,07 grammi, poi se ne opera la dissoluzione in una certa quantità d'acqua, per esempio in 300 centimetri cubici, in un vase, ristretto ed alto, sul quale ritrovisi un segno indicante la capacità d'un mezzo-litro (ossia 500 centimetri cubici) d'acqua stillata. Disciolta la potassa, si aggiunge la quantità d'acqua necessaria per riempiere questo volume d'un mezzo litro, si rimesce bene, e si lascia schiarire il liquore. Indi si prendono, con una *pipetta* graduata, 100 mezzi-centimetri cubici della dissoluzione limpida (corrispondenti a 4, 807 grammi della potassa disciolta), e dopo averla introdotta in un vase di vetro appropriato, la si mesce con una infusione di tornasole che siasi resa d'un azzurro perfetto (1).

Si mettono poi nel provino 100 misure (mezzi centimetri cubici) dell'acido di prova, se ne versa a poco a poco nella soluzione di potassa, che si rimesce costantemente, e così si continua finchè il colore della dissoluzione tragga al rosso vinoso. Gli $\frac{1}{20}$ della potassa trovansi

(1) L'infusione di tornasole contiene talvolta dell'alcali ch'è necessario neutralizzare coll' acido solforico, quanto più esattamente è possibile e senza che arrossi.

allor saturati, e il color rosso proviene dall'acido carbonico reso libero. A questo punto, l'acido non dev' essere più versato che per gocce, e allorchè cadendo nella dissoluzione non produce più effervescenza, non se ne versa che due gocce per volta; si rimesce con una bacchetta di vetro dopo ogni aggiunta, e si fa con essa un segno sopra un pezzo di carta di tornasole. Finchè il licore non contiene un eccesso di acido, i segni rossi ripassano a poco a poco all'azzurro. Ma appena che v' ha eccesso di acido, il color vinoso del licore si altera, e i segni rossi fatti sulla carta di tornasole persistono. Bisogna aggiungere acido finchè siasi giunti a un tal punto. L' eccesso è valutato nella maniera seguente: ogni segno rosso persistente corrisponde a due gocce di acido; inoltre il licore non reagisce che quando esso contiene tre gocce d'acido libero; di guisa che, rappresentando due gocce con $\frac{1}{4}$ di misura del provino (un quarto di centesimo), si sottrerranno altrettanti quarti di misura quanti tratti rossi si avranno, più 1. Così quando impiegasi 45 $\frac{1}{2}$ misura di acido probatorio, e si hanno tre segni rossi persistenti, si sottrerranno per questi segni $\frac{3}{4}$ di misura e $\frac{1}{4}$ per le due gocce che non reagiscono, vale a dire in tutto 1 misura; così che la quantità d' acido impiegata è di 44 $\frac{1}{2}$ misure, ed il numero 0, 445 corrisponde alla proporzione di potassa pura contenuta nella potassa saggiata; o, in altri termini, la potassa contiene 44 $\frac{1}{2}$ per 100 di potassa pura.

Per avere un risultamento ancora più esatto, si ricomincia l'assaggio. Allorchè si conosce la quantità d' acido che occorre per giungere al punto di saturazione, questo punto può essere determinato con maggior precisione ancora, e l'assaggio deve essere esatto fino a $\frac{1}{2}$ per 100 del peso della potassa. La *pipetta* graduata e il provino, che si usano per tali esperienze, verranno descritti nell' ultimo volume.

Ossalato potassico. 1.° *Biossalato potassico* (sale d' acetosella). Questo sale esiste in varii succhi acidi di piante, come l' *oxalis acetosella*, l' *oxalis corniculata*, il *rumex acetosa*, il *rumex acetosella*, il *geranium acetosum* e diverse altre. D' ordinario si estrae dal primo

di questi vegetali. Spremesi il succo della pianta, lo si fa bollire, lo si chiarifica con bianco d' uovo, si feltra, poi si evapora in consistenza scilopposa, o fin che formisi una pellicola salina. Il sale deponesi, dopo alcuni giorni, sotto forma di cristalli bruni che si purificano facendoli disciogliere nell' acqua bollente, e feltrando il licore, che fornisce de'cristalli col raffreddamento. Cento libbre d' *oxalis acetosella* ne danno cinquanta di succo, dalle quali non si ottengono che quattro once di sale puro. Questo viene preparato in grande nella Svizzera e in alcune contrade dell' Allemagna. Ha un sapore acidissimo, quasi mordente. Messo sopra carboni ardenti, spande un fumo acido e piccante, ma non si carbonizza. Sottomesso alla distillazione, fornisce un liquido acido e giallastro, ma non olio. L' aria non gli fa provare alcun'alterazione. Contiene 13, 1 per 100 d' acqua, il cui ossigeno è doppio di quello della potassa. Forma facilmente sali doppi, quando si satura l' eccesso d' acido ch' esso contiene con un' altra base. Si usa per togliere le macchie d' inchiostro. In medicina si adopera come rinfrescante. Lo si falsifica talvolta col cremor di tartaro; in tal caso lascia un carbone allorchè lo si abbrucia. Talvolta pure contiene del bisolfato potassico; ma quest' ultimo sale è solubilissimo nell' acqua, e fornisce, inoltre, co' sali piombici o baritici, un precipitato insolubile nell' acido nitrico.

2.° *Quadrossalato potassico.* Se disciogliesi il sale precedente nell' acido idroclorico o nitrico allungato, e si evapori il licore, formasi un sale contenente un maggior eccesso d'acido ossalico, in cui la potassa è combinata con quattro volte altrettanto acido quanto ve ne ha nel sal neutro. Questo quadrossalato venne scoperto da Wollaston, il quale non potè produrre il triossalato. Indi Berard provò che il sale che si trova in commercio è spesso un quadrossalato. Questo è meno solubile del biossalato. Contiene 24, 72 parti d' acqua di cristallizzazione, la quale rinchiude sette volte altrettanto ossigeno della base.

3.° *Ossalato potassico neutro.* Lo si ottiene neutralizzando il precedente colla potassa. Cristallizza dopo l' evaporazione del licore, fio-

risce ad una temperatura calda, e discioglíesi in tre parti d'acqua fredda.

Borato potassico. È un sale cristallizzabile, poco fin ora studiato.

Quando si fa roventare l'acido borico col carbonato potassico in eccesso, formasi, secondo Arfvedson, un *borato bipotassico.*

Silicato potassico. Pochi composti chimici hanno usi sì estesi come le combinazioni dell'acido silicico colla potassa. Se aggiungesi alla potassa in fusione altrettanto acido silicico, che può essa disciorre al calore rovente-bianco lungo tempo sostenuto, formasi il *vetro*, sostanza generalmente conosciuta, che è trasparente, senza colore ed insolubile nell'acqua e negli acidi. Però la potassa non è la sola base del vetro, sulla cui fabbricazione io scenderò ad alcuni particolari all'articolo del silicato sodico: si usa pure frequentemente la soda per prepararnelo: quasi tutto il vetro inoltre contiene de' silicati calcico ed alluminico, e ci si trova talvolta del silicato piombico. È difficile ammettere che le diverse sorta di vetro sieno combinazioni definite. Si debbono considerare come dissoluzioni solidificate, i cui principii costituenti, allo stato liquido, possono variare in molte guise, e nelle quali l'acido silicico contiene, in generale, 15 a 18 volte altrettanto ossigeno che la base vetrificata con esso.

Se si fa fondere dell'acido silicico con maggiori quantità di carbonato potassico, produce, con isviluppo d'acido carbonico, de' sali che si disciolgono nell'acqua. Una parte d'acido silicico e quattro d'idrato potassico fuse insieme, e la massa raffreddata lentamente, per guisa che si possa decantarne una parte mentre il resto è già solidificato sulle pareti del crogiuolo, si ottiene un silicato potassico in cristalli iridescenti. Queste combinazioni sono solubili nell'acqua, e gli acidi ne separano l'acido silicico, che talvolta si precipita istantaneamente, tal altra forma una gelatina. Gli antichi chimici davano a queste dissoluzioni il nome *di licore di selci.*

Le combinazioni dell'acido silicico colla potassa non vennero

mai studiate a bastanza perchè si conoscessero i differenti gradi di saturazione che possono produrre.

Fuchs ultimamente allargò gli usi economici del silicato potassico colla scoperta di quel ch' egli chiama *vetro solubile* (Wasserglas). Ottiensi questo corpo facendo fondere insieme dieci parti di carbonato potassico, quindici di quarzo ridotto in polvere fina, ed una di carbone, in un crogiuolo d' argilla refrattaria, ad un calore sostenuto per sei ore. Il carbone si aggiunge per decomporre l' acido carbonico, che l'acido silicico non iscaccia senza il soccorso d'un fuoco ardente e prolungato. Il risultamento della fusione è un vetro pieno di bolle e colorito in grigio-nerastro pel carbone eccedente. Attrae di leggeri l' umidore dell' aria, screpolando e prendendo un aspetto fosco. Varie settimane occorrono perchè si operi questo cangiamento, quando il vetro è in pezzetti; mentre non tarda ad accadere quando si espone all' aria dopo avernelo polverizzato. Se cercasi di rifonderlo in questo stato, rigonfiasi per effetto dell' evaporazione dell'acqua. Se dopo che si è combinato coll' acqua atmosferica, ci si versa sopra dell' acqua, questa discioglie i sali stranieri che si trovano nella potassa, e che, quando il vetro è in tale stato di divisione, liberamente presentansi all'azione dell'acqua, in cui la massa vetrosa propriamente detta è insolubile o poco solubile. Quando abbandonasi la polvere di vetro per alcune settimane a sè stessa, rimescendola una volta per giorno, i sali fioriscono e divengono ancora più facili a togliersi col lavacro. Il vetro discioglíesi completamente nell' acqua bollente, mescendolo con quattro cinque volte il suo peso di acqua, anticipatamente riscaldata fino all' ebollizione, ed in cui si getta la polvere di vetro per piccole porzioni, rimescendo sempre e facendo costantemente bollire il licore; se vi si gettasse tutta la polvere a un tratto, essa agglomerebbesi, e poi disciorrebbesi più difficilmente. Si continua a mantenere l' ebollizione finchè sia disciolto quanto puossi disciorre, e ciò dimanda tre o quattro ore. Quando il licore comincia a concentrasi, formasi alla sua superficie una pellicola che si ridiscioglie allorchè lo si mesce. Questo licore allor offre

la consistenza d' uno sciloppo poco denso. Il suo peso specifico è 1,24 a 1, 25. Conservasi in vasi coperti, senza venire decomposto dall' aria. Men concentrato, viene decomposto dall' acido carbonico dell' atmosfera. Ha una tinta opalina e cola difficilmente : il suo sapore e le sue reazioni sono alcaline. Allorchè il suo peso specifico è di 1, 25, contiene 28 per 100 di silicato potassico. Se si continua a evaporarlo, diviene viscoso, così che si può ridurnelo in fili come vetro fuso. Se lo si fa diseccare completamente, ad un dolce calore, si indura e convertesi in una massa vetrosa, senza colore, trasparente, la cui spezzatura è concoide e brillante come quella del vetro, ma meno dura; in tale stato non viene decomposto dall' acido carbonico dell' aria. La dissoluzione acquosa di questa sostanza viene precipitata dall'alcoole e da certi sali, quale il sale marino, i carbonati alcalini e varii altri. Ha sotto questo rapporto analogia con diversi sali potassici di acidi metallici deboli, che non si disciolgono punto in un liquido contenente carbonato potassico, e sono poco solubili nell'acqua fredda, ma che si disciolgono nell' acqua per lunga ebollizione. Le terre alcaline precipitano dalla dissoluzione una parte dell' acido silicico; ed i sali che hanno per base terre od ossidi metallici lo precipitano totalmente. Lo stesso effetto viene prodotto dal sale ammoniaco, ma allora ci ha inoltre dell' ammoniaca resa libera nel licore. Fuchs ha trovato il silicato secco composto di 62 parti d' acido silicico, 26 di potassa e 12 d'acqua. Questa composizione non corrisponde ad alcuna proporzione chimica determinata, e fa supporre che quanto chiamasi vetro solubile possa risultare da varii gradi di saturazione del silicato potassico. Fra questi composti solubili nell' acqua, il migliore per gli usi economici è senza dubbio quello che più contiene d' acido silicico. Fuchs fece vedere che la dissoluzione acquea del vetro è un eccellente mezzo per rendere il legno, le carte e le tinture impiegate ad ornamento degli appartamenti o altri luoghi abitati, difficili ad infiammarsi ed incapaci di propagare il fuoco. Si è già usato per le decorazioni del teatro di Monaco. Le tele destinate ad esser dipinte vengono da prima coperte d' un mi-

scuglio d' una soluzione di vetro d' acqua della densità di 1, 24 con un altro corpo insolubile ridotto in polvere fina colla levigazione, come la creta, le ceneri d' ossa, l' argilla, il vetro ordinario od il vetro d'acqua. La polvere d' ossido piombico fornisce, con questa soluzione, una massa che si scaglia e distaccasi dal legno alla cui superficie si stende; ma è la migliore che si adoperi per ricuoprirne le tele. Queste inverniciature non induriscono a segno d' impedire che le tele si arruotolino, ma, quando si piegano, si scagliano.

Acetato potassico (terra fogliata di tartaro). Lo si ottiene saturando l' aceto stillato con carbonato potassico ed evaporando il liquore. Questo diviene alcalino durante l' evaporazione, così che conviene aggiungervi nuovo aceto per saturare l' eccesso dell' alcali; nel tempo stesso acquista un colore giallastro, di cui lo si priva agevolmente facendolo bollire con polvere di carbone ben calcinato; il carbone derivante dalle ossa bruciate è il più conveniente a quest' uso. Non si ottiene una dissoluzione perfettamente senza colore, che neutralizzando l' acido acetico concentrato colla potassa pura. Concentrasi fino a consistenza di mele, poi, lentamente evaporato, questo liquore fornisce dei cristalli lamellari. Facendolo rapidamente raffreddare, rappigliasi in un sale pagliettato, che umettasi all' aria. L' acetato potassico è solubile nell' alcoole.

Disciogliendo l'acetato potassico in una grande quantità d'acqua, si ammuffa e si decompone, finchè finalmente il residuo unicamente consiste in carbonato potassico.

Stillando questo sale coll'acido arsenioso, ottiensi nel recipiente un liquido viscoso, rossastro e fetido, che, all'aria libera, spande un denso fumo arsenicale, comincia a bollire, e finisce bruciando con una fiamma porporina. Il pericolo che sempre accompagna le sperienze su questo liquido, è cagione che ancora perfettamente non sappiasi in quale stato l' arsenico e l' acido acetico vi si ritrovino.

Tartrato potassico. 1.º *Bitartrato potassico* (cremor di tartaro). Quando un vino acidulo ha fermentato, deponesi, al fondo e sulle pareti delle botti, una crosta cristallina, che chiamasi *tartaro,* e che è rossa o d'un giallo-grigiastro secondo il colore del vino. Essa è composta di bitartrato potassico, mesciuto di tartrato calcico, di materia colorante, di feccia e d' altri corpi che si depongono durante la chiarificazione del vino. La si purifica facendola sciorre nell' acqua bollente , e lasciando raffreddare il liquor saturato, che fornisce cristalli più bianchi de' primi.

Il bitartrato potassico ha un sapor acido, men aggradevole di quello del biossalato. Contiene $4 \frac{3}{4}$ per cento d' acqua, che non si può scacciar col calore senza distruggere il sale, ed il cui ossigeno è uguale a quel della base, la quale è combinata essa pure con due volte altrettanto acido che nel sal neutro. Potrebbesi considerare il tartaro come un sale doppio, in cui l' acqua e la potassa costituiscon le basi. Decomponesi agevolmente quando riscaldasi, esalando un vapore che ha un odore particolare, acido e piccante, che lascia una massa di potassa carbonata e spugnosa cui è difficile imbianchire colla calcinazione. Sottomesso alla distillazione, il tartaro fornisce una grandissima quantità di gas acido carbonico, del gas carburo idrico, dell' olio empireumatico, dell' aceto ed un poco di carbonato ammonico. Il liquore acido, che così ottiensi, viene adoprato nelle farmacie, ove porta il nome di spirito pirotartrico.

Questo sale è poco solubile. Esige 95 parti d'acqua fredda e 15 di acqua bollente per disciorsi. Gli acidi più forti dell'acido tartrico, non lo decompongono completamente; e tutti i sali potassici ne'quali si versa l' acido tartrico in eccesso, forniscono un precipitato di tartaro. Impiegasi anche spesso l' acido tartrico per separare i sali potassici da'sali sodici; tuttavolta non si dee perder di vista, che esiste pure un bitartrato sodico; al quale peraltro occorrono sole nove parti d' acqua fredda per disciorsi.

Il cremore di tartaro che si trova in commercio contiene quantità variabili di tartrato calcico; Bucholz ne trovò 14, 3 per 100 nel tartaro da lui esaminato. Vauquelin, avendo insieme paragonato varie sorta di questo sale, riconobbe che la quantità di tartrato calcico varia fra 5 e 7 per 100. Questo sale non separasi del tutto quando si satura il tartaro colla potassa. Il cremor di tartaro viene spesso falsificato con sabbia, argilla e simili altre sostanze: però questa frode è facile a riconoscersi trattando il sale con una lisciva alcalina calda, che non discioglie questi corpi stranieri.

2°. *Tartrato potassico neutro* (tartaro tartarizzato). Lo si ottiene neutralizzando il bitartrato colla potassa. È difficile farlo cristallizzare. I cristalli non contengono acqua combinata, ma umettansi all' aria. D' ordinario si evapora la soluzione fino a secchezza. Questo sale disciogliesi in quattro parti d' acqua fredda, e quasi in in tutte le proporzioni nell'acqua bollente. Esige 240 parti di alcoole bollente per disciorsi.

Tartrato borico-potassico. L' acido tartrico, l' acido borico e la potassa formano insieme un sal doppio particolare, che ricevette il nome di *cremor di tartaro solubile.* Il codice farmaceutico francese prescrive cinque parti di cremore di tartaro ed una d'acido borico; ma, secondo Vogel, si mescono quattro parti del primo con una del secondo, e si versa dell' acqua bollente sul miscuglio, che si discioglie dopo qualche tempo. Così si ottiene un sursale, che non è suscettibile di cristallizzare. Facendo seccare all' aria questo sale, ottiensi una polvere salina la quale non pesa che $4 \frac{1}{2}$ parti in luogo delle 5 già adoprate; poichè l'acido borico lascia sfuggir la sua acqua e, combinandosi coll' acido tartrico eccedente del cremor di tartaro, scaccia del pari l' acqua che quest' ultimo contiene, e che, congiunta alla propria, rappresenta la perdita d' una mezza parte in peso. Se evaporasi la soluzione del sale, finchè sia concentratissima, e poi la si versi bollente in un altro vase, rappigliasi in una massa trasparente, che non attrae l' umidità dell' aria, e

contiene 34 per 100 d' acqua; ma quest' acqua facilmente si evapora. Questo sale ha un sapore e reazioni acide, disciogliesi in $\frac{3}{4}$ del suo peso d' acqua fredda e in $\frac{1}{4}$ d' acqua calda. Gli acidi potenti non lo decompongono più che nol fa l'alcoolè. Il tartrato potassico neutro produce con esso del borato e del bitartrato potassici. Dopo essere stato calcinato, lascia il sottoborato potassico mesciuto con carbonato potassico.

Per lungo tempo non sapevasi come considerare la composizione di questo sale. Non sembra verisimile che, in un sale la cui base è già soprassaturata di acido, un altro acido più debole possa spartirsi di questa base con un acido più forte, sebbene tale opinione prima si presentasse alla mente; ma poscia trovossi che l' acido borico, del pari che un grande numero d' acidi metallici deboli, ha la proprietà di combinarsi come base salificabile con alcuni acidi più forti; d' onde segue che il sale di cui si tratta è un sale doppio composto di tartrato potassico e di tartrato d' acido borico. Dietro un' analisi di Soubeiran, la composizione di questo sale sarebbe tale, che la potassa e l'acido borico vi conterrebbero uguali quantità d' ossigeno. Ma queste proporzioni non si accordano colle quantità che si adoprano nella preparazione del sale. È verisimile che il bitartrato potassico possa combinarsi coll' acido borico in varie proporzioni, e l' ossigeno di quest' acido possa essere uguale a quello della potassa, o doppio o triplo di questa quantità; poichè se fosse altramente, non si potrebbe ottenere questo sal doppio adoprando proporzioni tanto variabili, come son quelle indicate ne'libri, ove trovansi prescritte perfino otto parti di tartrato ed una d' acido borico. Questo sale viene usato in medicina.

Pirotartrato potassico. Forma cristalli lamellosi, non si combina con un eccesso di acido e disciogliesi nell' alcoole.

Citrato potassico. È deliquescente e forma d' ordinario il principale ingrediente d' un medicamento conosciuto sotto il nome di *mistura salina.*

Malato potassico. 1.° *Sal neutro*; in massa è deliquescente. 2.° *Sal acido*; in cristalli inalterabili all' aria e non solubili nell'alcoole.

Piromalato potassico. Fornisce de' cristalli che rassomigliano alle foglie di felce, e umettansi leggermente all' aria.

Benzoato potassico. Umettasi all' aria, e disciogliesi si nell' alcoole che nell'acqua. Il suo sapore è acre e salato.

Gallato potassico. É un sale cristallizzabile, di cui non si studiarono peranco le proprietà.

Mucato potassico. E' poco solubile nell' acqua, mentre dimanda, per completamente disciorsi, otto parti d' acqua bollente: col raffreddamento del liquore la maggior parte del sale si precipita sotto forma d'una polvere cristallina, a piccolissimi grani.

Piromucato potassico. Cristallizza difficilmente. La sua dissoluzione concentrata, rappigliasi col raffreddamento in una massa granellosa, che umettasi all'aria ed è solubilissima nell'acqua e nell'alcoole.

Succinato potassico. Fiorisce alla superficie quando lo si riscalda, ma umettasi all' aria fredda, e decrepita sui carboni ardenti.

Formiato potassico. Somiglia all' acetato, ma non attrae tanto, come questo, l' umidore dell'aria. Preparandolo, continuasi ad evaporare il liquore coll'ebollizione, finchè il sale più non fumi. Si solidifica col raffreddamento.

Cianato potassico. E' solubilissimo nell' acqua e suscettivo di cristallizzare.

Il bicianato potassico è meno solubile, e si precipita quando versasi un acido nella dissoluzione del sale neutro.

Cianito potassico. Lo si ottiene, secondo Woehler, mescendo esattamente uguali parti di cianuro ferroso-potassico anidro e di surossido manganico, e riscaldando il miscuglio fino al rosso nascente. Liebig forma con questo miscuglio un cono cui accende alla som-

mità; la combustione allora propagasi in tutta la massa, ed ottiensi il cianito potassico. Si riduce in polvere la massa raffreddata, e la si fa bollire con alcoole della densità di o, 86, che scioglie il sale; questo cristallizza col raffreddamento del liquore. L'alcoole, che già fornì de' cristalli, viene messo a bollire con una nuova parte della massa calcinata, e si continua così finchè più non si formino cristalli.

Il sale viene decomposto sì dall'acqua che dagli acidi; l'acido cianoso convertesi allora in acido carbonico ed in ammoniaca per le ragioni da me sposte quando parlai dell'acido cianoso. Esso cristallizza in lamine simili a quelle del clorato potassico: ha lo stesso sapore del nitro, non contiene acqua, e può venir fuso al calore rovente, in vasi guarentiti dall'aria e dall'umidità. Se lo si fonde col potassio, convertesi tranquillamente in un miscuglio di potassa e di cianuro potassico. Facendolo fondere col solfo, si ottiene un miscuglio di solfato potassico, di solfocianuro e di solfuro di potassio.

Seleniato potassico. Lo si ottiene mescendo intimamente e facendo detonare una parte di selenio con due di nitro, disciogliendo il residuo nell'acqua, e facendo cristallizzare il liquore. Il seleniato potassico perfettamente somiglia al solfato, e, com'esso, non contiene acqua di cristallizzazione.

Selenito potassico. 1.° *Selenito neutro.* Questo sale disciogliesi nell'acqua quasi in ogni proporzione. La soluzione, evaporata fino a consistenza di mele, cuopresi d'una crosta salina composta di piccoli grani cristallini, de' quali non mi fu possibile determinare la forma. Questi grani depongonsi pure al fondo del vase. Non si ottengono cristalli durante il raffreddamento del liquore, che si riduce, con una evaporazione prolungata, in una massa ineguale, poco deliquescente. Riscaldata fino al rosso nascente, questa massa entra in fusione; è allora giallastra, ma diviene bianca raffreddandosi. Il sale non è solubile nell'alcoole.

2.° *Biselenito potassico.* Non cristallizza che con lentezza dopo che la massa ha acquistato la consistenza d'uno sciloppo poco denso, e fornisce, col raffreddamento, cristalli penniformi, che finiscono riempiendo l'intera massa per guisa che si solidifica. Attrae l'umidità dell'aria, disciogliesi in piccola quantità nell'alcoole, e abbandona il suo eccesso d'acido quando lo si tiene lungo tempo al calore rovente.

3.° *Quadriselenito potassico.* Questo sale non è suscettivo di cristallizzare. Dopo essere stato diseccato, ripassa prontissimamente allo stato liquido.

Arseniato potassico. 1.° *Arseniato neutro.* Lo si ottiene neutralizzando l'acido arsenico colla potassa. Forma una massa salina, non cristallizzabile e deliquescente. Questo sale si prepara del pari facendo fondere l'acido arsenioso coll' idrato potassico, operazione durante la quale l'acido arsenioso si ossida a spese dell'acqua, con isviluppo di gas idrogeno; verso la fine dell'operazione, si ottiene talvolta dell'arsenico metallico.

2.° *Biarseniato potassico.* Lo si ottiene aggiungendo alla dissoluzione del sale precedente l'acido arsenico in quantità uguale a quella in esso già contenuta, o, se ignorasi questa quantità, finchè un pezzetto di carta di tornasole, immerso nel liquore, conservi una tinta rossa dopo essere stato seccato. Evaporando il liquore, fornisce bei cristalli voluminosissimi, la cui forma primitiva è l'ottaedro a base quadrata. Questi cristalli sono inalterabili all'aria. Se si disciolgono nell'acqua, il liquore così ottenuto arrossa la carta di tornasole, la quale ritorna azzurra quando diseccasi. La dissoluzione non precipita i sali terrosi, poichè i surarseniati terrosi sono solubili nell' acqua. Ottiensi ugualmente questo sale, mescendo del nitro con un peso uguale al proprio di acido arsenioso, riscaldando la massa fino al rovente, disciogliendola nell' acqua e facendo evaporare il liquore perchè cristallizzi. I cristalli contengono una quantità d'acqua di cristallizzazione il cui ossigeno sta a quel della base come 2 : 1.

Arsenito potassico. Per ottenerlo, si mette l'acido arsenioso in digestione con tanta potassa che basti a saturar l'acido. Coll'evaporazione, il liquore riducesi in una massa salina, ma non puossi ottenere questo sale cristallizzato.

Cromato potassico. 1.° *Cromato neutro.* È d'un giallo citrino, e diviene rosso quando riscaldasi; ma riprende il suo color giallo col raffreddamento. Evaporato lentamente, cristallizza. Ha molta tendenza a divenire efflorescente, e forma una massa salina gialla quando diseccasi rapidamente. Ha una facoltà colorante sì forte, che, secondo le sperienze di Thomson, comunica una tinta gialla sensibilissima a quarantamille volte il suo peso di acqua, e che, quando lo si mesca con venti volte il suo peso di nitro, si disciolga il miscuglio nell'acqua ed evaporisi il liquore finchè il nitro cristallizzi, acquista questo un color giallo tanto intenso quanto quello del cromato medesimo. Il cromato potassico ha un sapore disaggradevole, amaro, che si fa sentir nella bocca per ventiquattr'ore. Disciogliesi in ogni proporzione nell'acqua bollente, e 100 parti di acqua a + 15 gradi sciolgono 48 $\frac{1}{7}$ di questo sale. Si approfitta di tale solubilità per ottenerlo assai puro, fondendo il ferro cromato con nitro, sciogliendo la massa fusa, e facendo cristallizzare il nitrato potassico. È insolubile nell'alcoole. Entra difficilmente in fusione, anche ad un'alta temperatura; ed offre una lucentezza di color verde finchè è fuso.

2.° *Bicromato potassico.* Ha un colore arancio intensissimo. Il suo sapore è metallico e amaro. L'acqua a + 15 gradi ne scioglie $\frac{1}{10}$ del suo peso. L'alcoole non lo discioglie. Riscaldato fino al rovente, fondesi in una massa trasparente, rossa, che diviene arancia e translucida durante il raffreddamento. Detona debolmente coi corpi combustibili.

Molibdato potassico. È solubilissimo nell'acqua, e fornisce cristalli inalterabili all'aria. Ha un sapore metallico astringente. Gli acidi ne precipitano un sursale, ch'è solubile in quattro parti d'ac-

qua bollente, entra facilmente in fusione, ed offre un color giallo dopo il raffreddamento. Se si fa giungere una corrente di cloro in una soluzione concentrata di molibdato potassico, formasi un clorito potassico, e precipitasi una polvere salina bianca, che pare essere un *molibdato potassico*. È pochissimo solubile nell' acqua fredda, ma istantaneamente disciogliesi nell' acqua bollente. Il liquore, raffreddandosi, depone un sale contenente un maggior eccesso di acido, non isciogliententesi nell' acqua bollente.

Tunstato potassico. Lo si ottiene facendo disciorre l'acido tunstico in una dissoluzione bollente di potassa: il sale precipitasi, colla evaporazione, sotto forma di una polvere bianca od in piccoli cristalli. Ha un sapore bruciante, alcalino; è solubilissimo nell' acqua ed attrae l'umidità dell' aria. Versando un acido nella sua soluzione, precipitasi del *surtunstato potassico*. Questo ultimo sale è solubile in venti volte il suo peso di acqua bollente. Ha un sapor acido particolare, ed arrossa la carta di tornasole. Scheele in principio lo riguardò come acido tunstico puro.

Antimoniato potassico. Il metodo più facile per ottenerlo è quello di mescere e far detonare una parte di antimonio o di solfuro antimonico con sei parti di nitro. Si comincia a lavare la massa coll' acqua fredda, poi la si fa bollire con acqua; dopo una prolungata ebollizione, il residuo si trova decomposto. L'acqua discioglie un sale neutro, e lascia un sursale insolubile. La dissoluzione acquosa è senza colore. Ha un sapore debole, metallico, ma che non ha nulla di alcalino quando venne ben lavata da principio la massa: appena reagisce alla maniera degli alcali. Evaporandola fino a consistenza di mele, formasi alla sua superficie una pellicola sottile di piccoli grani cristallini, e, se si lasci raffreddare la soluzione concentrata, rappigliasi in una massa salina bianca; ma, se in luogo di ritirarla dal fuoco, si continua ad evaporarla, essa diseccasi in una massa d'un giallo di mele trasparente, screpolata qua e là, che ritorna bianca quando scacciasi tutta l'acqua che vi si trova conte-

nuta. Questa massa non si discioglie che lentamente nell' acqua fredda; ma l' acqua bollente la discioglie tosto ed in totalità. Tutti gli acidi, perfino l'acido carbonico, fanno nascere nella dissoluzione un precipitato che è un *biantimoniato potassico*. Quando si prepara l' antimoniato neutro, si ottiene pure questo biantimoniato sotto forma d' un residuo insolubile nell' acqua bollente. Trovasi nelle farmacie una preparazione che altra volta chiamavasi *calce d' antimonio lavata*, la quale si ottiene facendo roventare una parte di solfuro antimonico con due di nitro, e lavando il residuo con acqua fredda. Essa contiene del surantimoniato e del surantimonito potassici. La farmacopea svedese prescrive di non far fondere la massa durante la preparazione; senza quest' avvertenza l'acido nitrico non ancor decomposto verrebbe scacciato dall' acido antimonico, e formerebbesi un sale neutro, di cui la maggior parte si disciorrebbe col lavacro.

Antimonito potassico. Ottiensi questo sale facendo fondere l' acido antimonioso con un eccesso d' idrato o di carbonato potassico, versando dell' acqua sulla massa fusa, lavando a più riprese, con acqua fredda, il residuo insolubile, e facendolo poi bollire nell' acqua. Quasi tutti gli acidi metallici che sono poco solubili nell' acqua, come gli acidi antimonico, tunstico e tantalico, formano, combinandosi colla potassa, de' composti quasi insolubili in un liquido contenente un eccesso di alcali, così che si può separare quest'ultimo col lavacro. Il residuo lascia poi nell'acqua, in cui lo si fa bollire, un sale neutro che non si può far cristallizzare evaporandolo, ma che a poco a poco riducesi in una massa gialla, suscettiva di sciorsi nell'acqua, e dotata di un sapore alcalino insieme e metallico. Gli acidi, eziandio l'acido carbonico, precipitano da questa dissoluzione un *surantimonito potassico*, che viene decomposto da un eccesso di acido.

Ipantimonito potassico. È un sale granelloso, poco solubile nell' acqua, di cui ho parlato trattando dell' ossido antimonico.

Tellurato potassico. Non si discioglie che difficilmente nell'acqua fredda; ma l'ebollizione accresce la sua solubilità, ed esso precipita, col raffreddamento, sotto forma d'una polvere bianca, senza segni sensibili di cristallizzazione. Facendo fondere un miscuglio di nitro e d' ossido tellurico, l' acido nitrico viene scacciato, ed ottiensi una massa d' un bianco di smalto, ch' è pochissimo solubile nell'acqua fredda. Se si fa discior questo sale nell' acqua bollente, e si versano alcune gocce d'acido nitrico nel licore, formasi un precipitato bianco, che arrossa la carta di tornasole e fornisce dell'acqua quando sia sottomesso alla distillazione. Questo è un *surtellurato potassico.* Secondo Magnus, il tellurato ottenuto colla detonazione del telluro e del nitro è totalmente insolubile nell' acqua e negli acidi, e si deve fonderlo con un alcali per renderlo solubile nell'acqua. Il sale neutro e il sursale sono facilissimamente decomposti, ad un dolce calore, dal carbone, che li converte in tellururo di potassio.

Tantalato potassico. Per ottener questo sale, si fa fondere l' acido tantalico col carbonato potassico, indi si riduce la massa in polvere e la si tratta coll' acqua. Questa s' impadronisce dell' eccesso del carbonato alcalino nella cui dissoluzione il tantalato potassico è quasi insolubile. Si lava il residuo a più riprese, con un po' d' acqua fredda, e lo si fa quindi disciorre nell' acqua bollente. Evaporando la soluzione in un apparato distillatorio, si ottiene una massa salina, ma non si forman cristalli. Questa massa è suscettiva di ridisciogliersi nell' acqua. Ha un sapor debole, disaggradevole, leggermente metallico. La sua dissoluzione viene precipitata da tutti gli acidi, eziandio dall' acido carbonico.

Titanato potassico. Lo si ottiene mescendo il carbonato potassico, finamente polverizzato, coll' acido titanico, e facendo fondere il miscuglio in un crogiuolo di platino, fino che non si svolga più gas. Se il sale alcalino venne posto in eccesso, trovansi, dopo il raffreddamento, due strati distinti, il superiore de' quali è un carbonato, l' inferiore, un

titanato potassico. Quest'ultimo sale viene decomposto dall'acqua, che scioglie la maggior parte dell' alcali, e lascia l'acido titanico combinato con una minor proporzione di potassa. Se si fa fondere insieme al cannello dell'acido titanico e del carbonato potassico, in proporzioni convenienti a produrre un titanato potassico, si ottiene un globulo limpido e giallo, che cristallizza in un vetro grigio carico, ma che, al momento di solidificarsi e quando cessò di essere rovente, riscaldasi di nuovo fino a roventarsi vivamente per effetto del calorico latente che rendesi libero.

Uranato potassico. Per ottener questo sale si precipita un sale uranico con potassa caustica in eccesso. Esso presentasi sotto forma di una polvere gialla, che, al calore rovente, perde la sua acqua di cristallizzazione e diviene d'un rosso-giallastro. Formasi pure facendo fondere l' ossido uranico con carbonato potassico, e separando l' eccesso di quest' ultimo col lavacro.

Manganato ed ossimanganato potassici (camaleonte minerale degli antichi chimici). Si ottengono mescendo esattamente uguali parti d'ossido manganico e d' idrato potassico, esponendo il miscuglio, per qualche tempo, all'azione simultanea dell' aria e di un leggero calore rovente, disciogliendo la massa, poichè raffreddossi, in una piccolissima quantità d'acqua, decantando la soluzione limpida ch' è rossa, e la quale non conviene feltrare per carta, evaporando in seguito finchè più non si veggano comparire piccoli aghi cristallini. La si ritira allora dal fuoco e si lascia in riposo in un luogo caldo. Ottengonsi degli aghetti lunghi sei od otto linee, e d' un color porpora intenso. Questo è l'ossimanganato potassico: sale che non si altera all' aria e si può conservare sotto forma secca. Ha un sapore prima dolce, poi astringente. Comunica all' acqua in cui si discioglie un bellissimo color porporino, che, coll' aggiunta di una variabile quantità d' acqua, può passare fino al rosso del papavero salvatico. Somiglia al carmino per la bellezza e la intensità del colore. Pochissimo di questo sale basta per colorir molto in rosso una grande quantità d' acqua. Adoperando maggior quantità

d' alcali nel prepararlo, ottiensi una dissoluzione verde. Lo stesso avviene se si aggiunga, ad una soluzione un po' concentrata del sale, una certa quantità di dissoluzione concentrata d' idrato potassico. Il colore passa al verde, poi al violetto carico, poi all' azzurro d'indaco, finalmente all'azzurro di Berlino. La combinazione verde sempre reagisce alla maniera degli alcali. Lo si era riguardato come un sottosale; ma, dopo le sperienze di Mitscherlich, si conobbe che la combinazione verde è un manganato potassico. Se l' idrato potassico che si aggiunge viene allungato d'acqua, non si opera nessun cangiamento di colore, prima che s'incominci a rimescere il liquido ; ma allora la tinta diviene verde passando per le medesime gradazioni. Se preparasi un camaleonte con tre parti d' idrato potassico ed una di ossido manganico, ottiensi una dissoluzione verde che acquista un color rosso quando riscaldasi fino all'ebollizione; rimane rossa, dopo essersi raffreddata, e passa al verde tosto che la si rimesce. Chevillot ed Edvvards, che i primi osservarono tali fenomeni, non conoscendo che un solo acido del manganese, gli spiegavano dicendo che la diluizione del liquido, del pari che l' azione del calore, tende a mantenere la potassa libera allo stato d' idrato nel licore, e, per conseguenza, in semplice miscuglio col sale neutro; ma che quando la potassa è concentrata, o la si agiti colla dissoluzione del sale neutro, una parte di quest' alcali abbandona la sua acqua per unirsi al sale neutro e produrre il sottosale verde. Supposero la stessa causa facesse che il licor verde divenisse rosso aggiungendoci un acido che s' impadronisse della potassa in eccesso; ma, secondo Mitscherlich, l' acido aggiunto decompone l' acido manganico in ossido manganico ed in acido ossimanganico. Se si fan riscaldare i cristalli di ossimanganato in un apparato distillatorio, svolgono del gas ossigeno, ed ottiensi una massa nera, da cui l' acqua estrae un manganato verde, lasciando dell' ossido manganico non disciolto.

L' ossimanganato potassico viene facilmente decomposto dai corpi combustibili che riducono il suo acido allo stato d' ossido manganico o manganoso. Sotto tale rapporto, questo sale rassomiglia ai nitrati od

ai clorati. Basta esporlo ad un calore di + 230 a + 235 gradi perchè fornisca del gas ossigeno con una sorta di crepitazione. Riscaldato nel gas idrogeno, facilmente si decompone: la decomposizione è completa a + 160 gradi, e fornisce per prodotto un miscuglio d'idrato potassico e d' ossido manganoso. Se lo si fa riscaldare rapidamente nel gas, la decomposizione si opera con isviluppo di luce. Il fosforo vivamente detona con esso a + 70 gradi, od anche quando si macinano i due corpi insieme in un mortaio. Il solfo, mesciuto ad uguali parti coll' ossimanganato potassico, produce a + 177 gradi una esplosione accompagnata da fiamma. Strofinando questo sale col solfo, producонsi detonazioni parziali e men forti. Il carbone, l' arsenico e l' antimonio non bruciansi con esso, che facendo riscaldare il miscuglio.

Per via umida questi sali vengono decomposti da tutte le materie organiche, dalla carta a traverso la quale si vuole feltrarli, dalla materia estrattiva disciolta nell' acqua, dagli acidi vegetali e dalla polvere dell' aria; così che la loro soluzione, abbandonata all' aria libera in un vase aperto, perde il suo colore dopo alcun tempo, e fornisce un precipitato giallo che sembra un ossido manganoso-manganico. Questo mutamento non avviene quando la soluzione sia scevera di materie organiche, e conservata in tersi cristalli, chiusi con adatti turaccioli. Tutti i metalli, oltre i metalli nobili ed eziandio il mercurio, decompongono gli acidi di questi sali; l' alcali viene reso libero, e assorbe l' acido carbonico dell' aria. Disciogliendo l' ossimanganato potassico nell' acido solforico concentrato, si ottiene, senza sviluppo di gas ossigeno e senza che formisi alcun precipitato, un licore di color verde-uliva carico. Allungando questo licore con acqua, aggiungendovela per piccole porzioni, passa al giallo chiaro, poi al rosso di fuoco, al rosso chermino, allo scarlatto, ed infine, coll'aggiunta d'una gran quantità d'acqua, al porpora, color proprio del sale. Questo disciogliesi nell'acido nitrico concentrato, cui comunica una tinta rossa. L' acido fosforico concentrato non lo discioglie che lentamente; la dissoluzione è verde e diviene rossa allungandola con acqua. Queste dissoluzioni negli acidi

non sono dunque durevoli; non tardano a svolger l'ossigeno quando son concentrate, e si ottiene da ultimo un sale potassico e dell' ossido manganico. Lo sviluppo di gas ossigeno, prodotto da una dissoluzione di manganato potassico nell' acido nitrico allungato con tre volte il suo peso d' acqua, non compiesi interamente che dopo un mese. La natura di questi sali sarà meglio conosciuta allorchè Mitscherlich avrà dato termine alle sperienze di cui si occupa.

C. *Solfosali di potassio.*

Solfoidrato potassico (idrosolfato di potassa). Questa combinazione può venire prodotta sì per via secca, che per via umida. Onde ottenerla per via secca, si fa riscaldare il potassio nel gas solfido idrico in eccesso: il metallo brucia, secondo le sperienze di Gay-Lussac e Thenard, con una viva fiamma; una parte del gas solfido idrico si decompone, e il suo idrogeno viene reso libero, mentre l' altra porzione, che rimane intatta, combinasi col solfuro di potassio prodotto. È più facile preparare il sale nella seguente maniera: introducesi del carbonato potassico anidro in una storta tubulata, e si fa giungere una corrente di gas solfido idrico nella storta; quando questo gas ha scacciato l' aria atmosferica, riscaldasi la storta finchè il sale cominci a roventare; viene decomposto dalla corrente continua di gas, la massa si fa nera ed entra in ebollizione; ciò che continua finchè rimane ancora carbonato potassico non decomposto. Riscaldasi così la massa nel gas solfido idrico finchè non si svolga più acqua col gas che sfugge, o finchè cessi l' ebollizione: poi si continua a far giungere il gas finchè sia raffreddato l' apparecchio. Il sale che, allo stato di fusione, era nero, diviene bianco dopo il raffreddamento; o, se l' apparato non era stato bene votato d' aria, leggermente giallastro e cristallino. Il solfuro di potassio vi si trova combinato col solfido idrico in una tal proporzione, che questi due corpi contengono una quantità uguale di solfo.

Per via umida si prepara questo sale nella maniera seguente: si versa una dissoluzione d'idrato potassico puro e scevro d'acido carbonico, in una storta tubulata donde si scaccia l'aria atmosferica mediante una corrente di gas idrogeno; poi si fa giungere il gas solfido idrico nel licore finchè questo cessi di assorbirne. Allora si sostituisce a questo gas un gas idrogeno puro, e si evaporano, sempre mantenuta la corrente d'idrogeno, il gas solfido idrico in eccesso e l'acqua, finchè il residuo abbia acquistato una consistenza di sciloppo. A questo punto si ottura la storta piena di gas idrogeno, e la si lascia raffreddar lentamente. Se l'aria ne venne del tutto esclusa, il licore è perfettamente senza colore; ma se l'aria ebbe accesso nell'apparato, esso contiene piccola quantità di bisolfuro di potassio che lo colorisce in giallo pallido. La combinazione pura cristallizza in grossi prismi senza colore, a quattro o sei piani, terminati da sommità a quattro o sei facce. Essa ha un sapor acre, alcalino e amaro. Attrae l'umidore dell'aria e convertesi in un liquido scilopposo, che colorisce la maggior parte de' corpi in verde; ma questo colore non tarda a sparire. Disciogliesi facilmente nell' alcoole. Gli acidi ed i solfidi metallici polverosi ne scacciano il gas solfido idrico con effervescenza. Il solfo in polvere, messo a contatto con una dissoluzione concentrata di questo sale, ne svolge a poco a poco il solfido idrico, ed allora la solfobase passa allo stato di persolfuro di potassio. Secondo le sperienze di Thenard, il solfo svolge, mediante il calore, il solfido idrico sotto forma di gas; e, reciprocamente, facendo giungere una corrente di gas solfido idrico in una dissoluzione allungata e fredda di persolfuro di potassio, il solfo si precipita almeno in parte.

Solfocarbonato potassico. La maniera più facile di ottener questo sale è quella di disciorre il solfuro di potassio in pochissimo alcoole e versare il solfido carbonico nel licore, finchè ce ne abbia un eccesso. La dissoluzione si divide in tre strati, l'inferiore de'quali, che ha la consistenza di sciloppo, è il solfocarbonato; il secondo è formato dal solfido carbonico in eccesso, e il primo da una dissoluzione di solfuro di

potassio, di solfo e di solfido carbonico. Ottiensi pur questo sale mescendo del solfido carbonico in eccesso con una soluzione concentrata di solfuro di potassio ottenuto dalla decomposizione del solfato potassico mediante il carbone, e facendo digerire il miscuglio in una bottiglia che ne sia piena, benissimo otturata, ad una temperatura di + 30 gradi, finchè sia saturato il solfuro di potassio. Adoprando la potassa caustica, difficilmente si opera la combinazione, e il licore contiene nel tempo stesso del carbonato formatosi simultaneamente. La soluzione concentrata di questo sale è di un arancio carico, quasi rosso. Evaporata a + 30 gradi, fino alla consistenza di sciloppo, fornisce, col raffreddamento, un sale cristallino, giallo, che attrae prontamente l' umidore dell' aria e cade in deliquescenza. Se esponesi questo sale giallo ad un calore di + 60 a + 80 gradi, perde la sua tessitura cristallina, abbandonando la sua acqua di cristallizzazione, ed acquista un colore più carico traente al rosso. Riscaldato in un apparecchio distillatorio, non fornisce alcun prodotto volatile, ma entra in fusione al rosso nascente, e divien nero; dopo il raffreddamento, è d' un bruno carico. L' acqua ne estrae il bisolfuro di potassio, e lascia del carbone sotto forma di polvere nera. Questo sale è poco solubile nell' alcoole, cui però colorisce in arancio. L' alcoole può dunque servire a privare il solfocarbonato potassico delle solforazioni del potassio a gradi superiori, che trovare si possono mesciute con esso.

Solfocianidrato potassico. Ottiensi, dietro gli sperimenti di Zeise, mescendo il sale ammonico corrispondente con meno potassa caustica di quella ch' è necessaria a decomporlo, scacciandone poi l'ammoniaca, ponendolo nel vuoto sopra una capsula contenente acido solforico, poi aggiungendo nuova quantità di potassa, e così continuando finchè siasi al punto in cui la decomposizione è completa. Indi si evapora il licore a secchezza nel vuoto sopra cloruro calcico. Il solfocianidrato potassico è un sale senza colore, cristallino e solubile sì nell' acqua, che nell' alcoole.

Solfarseniato potassico. 1.° *Solfarseniato neutro.* Il miglior

metodo di ottenerlo è quello di decomporre l'arseniato potassico neutro col gas solfido idrico. Evaporato nel vuoto, il licor lascia una massa viscosa, giallastra, che offre alcune tracce di cristallizzazione e non si disecca completamente. All'aria mantiensi liquido per qualche tempo; ma indi rappigliasi in una massa cristallizzata, in cui si possono distinguere delle tavolette romboidali. Se si evapora all'aria la soluzione salina che ottiensi facendo reagire il solfoidrato potassico sopra un eccesso di solfido arsenico, essa cuopresi prima di una pellicola di solfo, poi depone una crosta rossa, e finisce convertendosi in uno sciloppo densissimo che più non contiene solfido arsenico in eccesso. Diseccato completamente questo sale, è d' un giallo citrino. All' aria si rammolla a poco a poco e diviene viscoso.

2.º *Solfarseniato sesquipotassico.* Producesi versando dell' alcoole nella dissoluzione del sale neutro, che diviene dapprincipio lattea, e poi depone un liquido oleaginoso, il quale è una dissoluzione concentrata del sale basico. Questo sale è deliquescente, acquista una tessitura cristallina raggiata quando lo si fa diseccare a dolce calore, ma umettasi di nuovo all' aria.

3.º *Bisolfarseniato potassico.* Rimane in dissoluzione nell' alcoole quando si prepara il precedente. Non lo si conosce sotto forma solida; poichè, evaporandolo, prova il genere di decomposizione di cui ho parlato nel precedente volume (pag. 415).

4.º *Solfarseniato potassico sursaturato.* Lo si ottiene precipitando il solfarseniato neutro coll' acido carbonico, o decomponendo l' ossisale acido col gas solfido idrico il quale precipita il sale sursaturato. E' una polvere gialla, che, ben lavata, si compone di 97,1 parti di solfido arsenico e 2, 9 di solfuro potassico.

Solfarsenito potassico. Questo sale ha origine quando si scioglie il solfido arsenioso nel solfoidrato potassico, alla temperatura ordinaria dell' atmosfera, finchè tutto il solfido idrico sia sviluppato. La dissoluzione contiene del bisolfarsenito potassico. S' intorbida coll' evaporazione, anche alla temperatura ordinaria, e depone una

polvere bianca, che è un iposolfarsenito potassico. Non si può dunque ottenere il bisolfarsenito allo stato solido colla evaporazione. Se si fa fondere il solfarseniato potassico neutro in un apparato distillatorio, si svolge del solfo e rimane il solfarsenito neutro, sotto forma d' una massa fusa, di color carico, che divien giallo dopo il raffreddamento. Disciogliendo questa massa nell'acqua, essa prova lo stesso genere di decomposizione che quando si evapora la soluzione del sale, e si converte, precipitandosi una polvere bruna, in sottosolfarseniato potassico. Se si mesce una dissoluzione acquea di questo sale coll' alcoole, precipitasi nel primo momento un sale bianco, che è un solfarsenito sesquipotassico, e si riunisce in fondo del liquore sotto forma d' uno sciloppo, che in poco tempo diviene di un bruno carico e depone del sottosolfuro d' arsenico. Facendo fondere in una storta il carbonato potassico con un eccesso di solfido arsenioso, ad un calore bastante per iscacciare il solfido eccedente, si ottiene un sursolfarsenito potassico, che viene decomposto dall' acqua, la quale scioglie il bisolfarsenito, e lascia un sale contenente un eccesso ancor maggiore di solfido arsenioso.

Iposolfarsenito potassico. Facendo bollire il solfido arsenioso con una dissoluzione un po' concentrata di carbonato potassico, e feltrando il liquore ancor bollente, passa un liquido senza colore che, dopo il raffreddamento e nello spazio di dodici ore, depone in gran quantità una materia perfettamente simile al chermes minerale. Questa sostanza è l' iposolfarsenito potassico. Di per sè stessa è solubile nell' acqua finchè non contiene punto di solfarsenito potassico. Raccolta sopra un feltro, e, colato il liquido, si lava a più riprese con una piccolissima quantità d'acqua. Essa ben presto si gonfia, diviene gelatinosa e comunica una tinta fulva al liquido che feltra. Ma il sale precipitasi nuovamente allorchè si riceve quest' acqua di lavacro nel liquore già passato pel feltro: nuova quantità d'acqua si versa allora sul sale. La dissoluzione che passa è, in totalità, d' un bel rosso carico. Evaporandola, rappiglia-

si in gelatina prima di diseccarsi, effetto che probabilmente deriva dal solfarseniato ch' essa contiene, e che toglie all' iposolfarsenito l' acqua in cui è disciolto. Finisce col diseccarsi in una massa rossa e translucida. Questa dissoluzione contiene un sottosale. Rimane sul feltro una polvere d' un bruno carico, affatto insolubile nell' acqua, che è un *biiposolfarsenito potassico.* Riscaldando questa polvere, entra facilmente in fusione, non fornisce alcun prodotto volatile, e lascia una massa translucida, d' un rosso carico, insolubile nell' acqua. La potassa caustica la scioglie cogli stessi fenomeni del solfido iparsenioso.

Solfomolibdato potassico. Ecco qual è il miglior metodo per ottener questo sale. Si mesce del carbonato potassico con un poco più di solfo che non ne occorre per produrre il persolfuro di potassio, e con un poco di carbone in polvere, affine di decomporre il solfato potassico che formasi nel tempo stesso; si aggiunge a questo miscuglio un grande eccesso di solfuro molibdico naturale, ridotto in polvere; poi mettesi il tutto in un crogiuolo di Hess, cuoprendolo con polvere di carbone, e lo si riscalda dapprima assai lentamente perchè si produca un sursolfuro di potassio, al che non occorre il calor rovente. Quando più non si vede ardere il solfo intorno la giuntura del coperchio del crogiuolo, si spinge il calore fino al rovente, e si sostiene finchè l'aria che si solleva dal fornello abbia l'odore di acido solforoso. L'eccesso di solfo produce il solfido molibdico, il quale scaccia il solfo eccedente del sursolfuro, donde risulta l'odore di acido solforoso che spande il crogiuolo rovente. Inalzasi allora la temperatura fino al rovente bianco, e si continua così per tre ore. La massa raffreddata è nera, porosa e non fusa; riscaldasi leggermente coll' acqua, e fornisce una soluzione d'un rosso carico, che è opacissima. La si evapora a + 40 gradi in un vetro cilindrico, e si mettono su carta grigia i cristalli d' un rosso carico che vi si formano. Quando la carta assorbì l' acqua-madre, questi cristalli, veduti per riflessione, offrono uno splendore metal-

lico del più bel verde, somigliantissimo a quello delle ali di alcuni insetti del genere *lytta*. Rappresentano prismi a quattro od otto piani, terminati da sommità diedre, le cui faccette quasi triangolari somigliano, a prima vista, ad una unione di ottaedri. La soluzione di questi cristalli nell' acqua ha un bel color rosso, simile a quello d'una soluzione concentratissima di bicromato potassico. Saturata a caldo, il sale cristallizza, col raffreddamento, in piccoli prismi quadrilateri a spigoli tronchi trasversalmente, che sono di un bel verde, e dotati di splendore metallico alla luce riflessa, e di un bel rosso di rubino veduti per trasparenza. La spezzatura di questo sale cristallizzato è vitrea, inuguale al tatto, e riflette una luce verde tanto bella quanto quella delle facce. Questo sale è probabilmente un de' più bei che la chimica possa produrre riguardo alla ricchezza e al brio de' colori. Produce una polvere d' un bel rosso carico, che s' impasta sotto il pistello, e diviene brillante e verde. Non contiene acqua di cristallizzazione. Versando la soluzione nell' alcoole, precipitasi sotto forma d' una polvere d' un rosso cinabro; il liquore fornisce pagliette cristalline dello stesso colore, che, ritratte dal liquido e seccate, acquistano una tinta verde ed un lucente metallico. La dissoluzione, mesciuta coll'alcoole, è d'un bel rosso, e quando si evapora, fornisce, in piccole quantità, dei cristalli d' un sale perfettamente simile a quello precipitatosi.

Se si mesce una soluzione di solfomolibdato potassico non troppo allungata, con una quantità di acido molto inferiore a quella che sarebbe necessaria per decompor questo sale, essa muta colore e diviene più carica, senza che nulla precipiti. Abbandonata alla evaporazione spontanea, comincia a rappigliarsi in gelatina, poi si disecca in una massa brillante, d' un grigio nerastro. Questo fenomeno deriva dalla formazione d' un bisolfomolibdato che ottiensi separatamente mescendo la soluzione del solfomolibdato neutro coll'acido acetico, fino che arrossi la carta di tornasole. Questo acido non decompone minimamente, quando sia allungato con acqua,

il bisolfomolibdato; ma l'acetato potassico, formatosi per la unione dell'acido acetico colla potassa, prende nella dissoluzione il luogo della maggior parte di questo sale. E' una polvere d'un giallo carico traente al bruno, che, quando si lava, a poco a poco disciogliesi, comunicando una tinta gialla all'acqua. Diseccata, essa è nera, dotata di una lucentezza metallica grigiastra. L'acqua bollente la scioglie del tutto; la soluzione è d'un giallo carico, e lascia, quando si evapora, una massa screpolata formata d'una polvere grossa, lucente, d'un grigio-nerastro.

Se si riscaldano de' cristalli di solfomolibdato potassico in una atmosfera che nulla contenga di ossigeno, per esempio nel gas idrogeno, il sale diviene grigio, senza che formisi sublimato nè svolgasi gas. Se poi si fa sciorre nell'acqua, rimane solfuro molibdico grigio, e la porzione disciolta ha un bellissimo color arancio. Ma la decomposizione non è che incompleta. Il liquore, sottomesso all'evaporazione, fornisce de' bei cristalli che sono di un rosso rubino veduti per trasparenza, e verdi, per riflessione; essi sono un solfomolibdato neutro, intorno al quale si forma una efflorescenza salina gialla, la quale non tarda a divenir al tutto bianca.

Se si mescano insieme dissoluzioni a parti uguali di nitrato e di solfomolibdato potassici, e spontaneamente si evaporino, ottengonsi de' cristalli verdi dotati di splendore metallico, che rassomigliano molto al solfomolibdato, ma che sono un sale doppio, composto dei due sali impiegati a produrlo, e che, quando riscaldansi, ardono come polvere da fucile.

Ipersolfomolibdato potassico. In uno de' miei sperimenti ottenni questo sale cristallizzato. Una dissoluzione un po' allungata di molibdato potassico, contenente molto bimolibdato, era stata decomposta dal gas solfido idrico, e il licore era stato concentrato colla distillazione. Quando la ebollizione venne impedita dalla gran quantità di precipitato formatosi, si lasciò raffreddar il licore; de' grani cristallini, pesanti e d'un rosso di rubino, comparvero allora nel precipitato. Questi

grani son piccolissimi. Esaminati col microscopio, scorgesi essere pagliette rettangolari e trasparenti, di color del rubino, solcate di fittissime strie trasversali sulla più lunga lor faccia. Alla temperatura ordinaria, sono assolutamente insolubili nell'acqua, nell'acido idroclorico e nella potassa caustica; ma coll'ebollizione, disciolgonsi nell'acqua, e producono così un licore d'un bel rosso, da cui l'ipersolfido molibdico viene precipitato mediante l'acido idroclorico. Alla temperatura del rosso nascente, forniscono, crepitando un poco, dell'acqua e lievi tracce di solfo e di solfido idrico: dopo di che divengono di un grigio brillante. L'acqua allor non estrae che un quadrisolfuro potassico, il quale viene precipitato in bianco dall'acido idroclorico. La porzione non disciolta è un solfuro molibdico, che ha conservato la forma di pagliette cristalline.

Allungando con acqua una dissoluzione di solfomolibdato potassico con eccesso di solfido molibdico, ed esponendo poi ad una temperatura di + 60 a + 80 gradi, il licore, ch' è d' un bruno carico, viene del tutto intorbidato da una materia polverosa, più chiara, che a poco a poco precipita al fondo del vase. Questa materia è la stessa combizione precedente formatasi per l' azione dell' aria, e, per conseguenza, senza precipitazione simultanea di solfuro molibdico. Ricevuta sopra un feltro e seccata, offre una massa coerente, fulva, formata di agglomerati punti cristallini, lucenti come seta. Questo sale viene disciolto con una estrema difficoltà dall' acqua fredda, cui comunica un color giallo-pallido; ma si discioglie in questo liquido a + 80 gradi, e lo colorisce in rosso. Il licore nulla depone col raffreddamento. Fornisce, quando si evapora, una massa rossa, trasparente, nulla cristallina, cui l'acqua fredda non iscioglie, nè meno dopo vari giorni di contatto, che si rammollisce soltanto e si stacca dal vetro dopo tale immersione; ma essa poi si discioglie quando riscaldasi l'acqua.

Ugualmente si ottiene il sale sotto forma di polvere cristallina versando il solfoidrato potassico sull'ipersolfido molibdico ancora umido: dapprima, una certa quantità di solfido sembra disciorsi, ma

non tarda a deporsi nel tempo stesso che la massa riducesi a poco a poco in una polvere di color arancio, e il licore diviene quasi scolorito. Se l'ipersolfido molibdico contenesse in miscuglio del solfido molibdico, questo disciogliérebbesi in rosso e rimarrebbe nella dissoluzione; il che offre un facile mezzo di separare questi due gradi di solforazione. Se rimanesse un poco d'ipersolfomolibdato nella dissoluzione, ciocchè avviene particolarmente quando essa è allungata, questo corpo si deporrebbe colla concentrazione ad un dolce calore.

Ho già parlato (alla pag. 453 del precedente volume) intorno alla preparazione di questo sale mediante l'ebollizione, in un apparato distillatorio, mediante il lavacro del precipitato coll'acqua fredda e la sua dissoluzione nell' acqua bollente; il licore evaporato fornisce il sale sotto forma d' una massa estrattiva, rossa, trasparente.

La dissoluzione che, terminata l'ebollizione, passa attraverso il feltro su cui si raccolse l'ipersolfomolibdato precipitatosi, è trasparente e di bellissimo color arancio. Contiene allora, oltre una certa quantità di solfomolibdato non decomposto, le nuove combinazioni che si produssero durante l' ebollizione, cioè dell' ipersolfomolibdato, dell'iposolfito e del molibdato potassici. Colla evaporazione, fornisce uno sciloppo arancio che, diseccato mediante il calore, riducesi in una massa d'un rosso cinabro; abbandonata al riposo all' aria libera, questa massa offre un' unione di particelle saline, che sembra affatto rossa ad occhio nudo, ma nella quale fa il microscopio scuoprire alcuni cristalli senza colore, gialli e rossi, insieme mesciuti. Questo sale appena contiene più di un terzo della quantità di molibdeno che prima della ebollizione trovavasi combinato colla base.

Solfotunstato potassico. La miglior guisa di ottenerlo è quella di decomporre una dissoluzione saturata di tunstato potassico neutra col gas solfido idrico. Abbandonasi alla evaporazione spontanea la dissoluzione, che ha un bel colore arancio, e cristallizza in prismi quadrilateri piatti d' un rosso pallido. Questo sale non contiene acqua di cristallizzazione. Si può, lungi dall' aria, fonderlo senza che si decompon-

ga. La massa fusa è di un bruno carico ed arancio dopo il raffreddamento; disciogliesi nell' acqua senza lasciare residuo. Il solfotunstato potassico è pochissimo solubile nell'alcoole, mediante il quale si si può precipitarlo dalla sua dissoluzione acquea, d'onde per altro non si depone che dopo alcun tempo in piccoli prismi dilicati e d' un rosso di cinabro.

Il *bisolfotunstato potassico* si ottiene mescendo il sal neutro con un acido. La sua dissoluzione è d'un bruno carico, e fornisce, colla evaporazione, una massa non cristallina.

Il *solfotunstato* e l' *ossitunstato potassici* producono insieme un sal doppio che ottiensi quando nella preparazione del sal precedente non si decompone tutto l' ossisale; si può ottenere il sale medesimo facendo riscaldare in vasi chiusi un intimo miscuglio di tunstato potassico e di solfo. Questo sale è solubile nell' acqua, cui colorisce in giallo puro. La dissoluzione cristallizza, colla evaporazione spontanea, in tavole rettangolari, di colore citrino puro. Contiene 4,5 per 100 di acqua di cristallizzazione, che svolgesi allorchè si riscalda. Non prova alcun' alterazione quando lo si fa fondere lungi dal contatto dell' aria. L'alcoole non lo precipita dalla sua dissoluzione acquosa, nè questa precipita i sali manganosi, come quella del solfotunstato semplice. Il potassio e il tunsteno vi sono nella proporzione medesima che nel sale semplice. La esistenza dell' ossigeno in questo sale non può dimostrarsi; ma la si argomenta dalla differenza che esiste fra le sue proprietà e quelle del sale precedente, nonchè dalla sua composizione che perfettamente si accorda con tale ipotesi. Ciò ammettendo, questo sale è composto per guisa, che una metà dei metalli forma un solfosale e l'altra metà un ossisale, e l'acqua contiene due volte altrettanto ossigeno che la potassa.

Dalla unione del *solfotunstato* e del *nitrato potassici* risulta un doppio sale osservabilissimo, che si ottiene sciogliendo insieme due parti del solfosale ed una dell' ossisale, ed abbandonando il licore alla evaporazione spontanea. Il sale fornisce grossi cristalli trasparenti, di

un rosso rubino, la cui forma è un po' complicata. Non contiene acqua di cristallizzazione, ed è quasi tanto solubile nell' acqua fredda, quanto nell'acqua bollente. È insolubile nell' alcoole, che lo precipita allo stato cristallino dalla sua dissoluzione acquosa. Riscaldatolo, detona come la polvere da fucile, e lascia un residuo grigio da cui l'acqua estrae il sale doppio precedente, rimanendo un solfuro tunstico grigio.

La soluzione di questo sale non viene precipitata da un gran numero di dissoluzioni che precipitano il solfotunstato semplice : e quando avviene la decomposizione, non si produce più il sale doppio, così che nessun altro solfotunstato potè combinarsi col nitrato della sua base. La dissoluzione di questo sale, mesciuta con un acido, sviluppa un gas solfido idrico e fornisce un precipitato di solfido tunstico : soltanto quando si tratta il sale secco con un acido concentrato, fornisce dell'ossido nitrico. Il potassio ci è ugualmente diviso fra il solfosale e l' ossisale.

Solfantimoniato potassico. Lo si ottiene mescendo insieme esattamente due parti di carbonato potassico, quattro di solfuro antimonico ed una di solfo, e facendo fondere il miscuglio. La massa si decompone quando la si tratta coll' acqua: questa discioglie un sottosale che, con una lenta evaporazione del licore, cristallizza in grossi tetraedri senza colore. Questi cristalli ingialliscono all'aria.

Solfantimonito potassico. Iposolfantimonito potassico. Essi all'incirca comportansi come il sal precedente. L' iposolfantimonito si ottiene nella preparazione del chermes per via secca. Il sottosale, che rimane in soluzione dopo deposto il chermes, fornisce, coll' evaporazione nel vuoto sul carbonato potassico, de' cristalli senza colore ed irregolari, che prontamente cadono all' aria in deliquescenza.

Solfotellurato potassico. Non si può ottenerlo neutro che per via secca. La miglior guisa di procurarsi il sottosale, che è solubile nell' acqua, è quella di decomporre l' ossitellurato potassico col solfido idrico. La soluzione, evaporata nel vuoto, cristallizza in prismi a quat-

tro facce, d' un giallo pallido, che sono un *solfotelluraio tripotassico.* Una dissoluzione concentratissima di questo sale può venire evaporata, al contatto dell' aria, anche ad una temperatura di + 40 gradi, e cristallizza meglio coll' evaporazione che col raffreddamento. Il sale cade in deliquescenza all' aria umida, poi si decompone. È pochissimo fusibile, sembra nero durante la fusione, acquista un colore arancio dopo il raffreddamento, e disciogliesi senza residuo nell'acqua, cui colorisce in giallo.

II. *Salidi sodio.*

I sali di sodio somigliano molto a quelli di potassio, quanto al sapore e alla mancanza di colore, ed anche quanto alla forma cristallina. Contengono, il più delle volte, una grande quantità d' acqua di cristallizzazione, e molti fra loro sono efflorescenti. Non si ha alcun segno caratteristico che possa far riconoscere la esistenza del sodio in un sale; ma si conchiude che vi si trova, quando i reagenti non indicano la esistenza della potassa, dell' ammoniaca o della litinia, e che la dissoluzione del sale non viene precipitata dal carbonato potassico. Per convincersi pienamente della esistenza della soda, conviene separarla dall'acido cui è unita, poi combinarla coll' acido solforico, coll' acido fosforico, o con qual siasi altro acido con cui essa formi sali bene caratterizzati.

A. *Sali aloidi di sodio.*

Cloruro sodico (muriato di soda, sale marino). È più diffuso in natura che nessun altro sale solubile. Lo si trova talvolta sotto forma solida, costituente interi banchi, tal'altra in dissoluzione nelle sorgenti, nelle fonti, nelle acque dell'Oceano. Tutte le nostre acque di sorgenti contengono una più o meno grande quantità di sale marino. Allorchè non trovasi allo stato solido e secco, è mestiero ri-

trarlo dalle sue dissoluzioni coll' evaporazione. Questa operazione si eseguisce sulle acque del mare, nel mezzodì dell' Europa principalmente, massime sulle coste del Mediterraneo, le cui acque sono più salse di quelle dell' Oceano. Esige soltanto che si ritenga l' acqua del mare fra dighe, e che la si lasci evaporare lentamente al sole. In Allemagna ed in altre contrade, in cui si ritrae il sale dalle acque de' pozzi, chiamate *saline*, l' evaporazione si eseguisce col fuoco. Perciò, affine di risparmiar combustibile, si comincia dal concentrar l'acqua all' aria libera, in edificii detti di *graduazione*. Sono questi fabbriche elevate, i cui quattro lati sono ricoperti di fastelli di piccoli rami sui quali si fa a poco a poco discendere il liquido. L'acqua della salina spandesi in tal guisa sopra la maggiore superficie possibile, e si evapora con molta rapidità. Quando si vede, dopo avernela fatta cader più volte dall'alto dell'edificio, ch'essa acquistò un certo grado di concentrazione, si fa bollire in caldaie di ferro finchè il sale cristallizzi.

Il sale ottenuto coll' uno o coll'altro di questi metodi non è puro, ma contiene del cloruro calcico e specialmente del cloruro magnesico, ai quali esso deve la proprietà d' inumidirsi all' aria. Per ottenerlo allo stato di perfetta purezza, conviene disciorlo nell' acqua, e versarci il carbonato sodico in soluzione bollente, finchè più non formisi precipitato: dopo di che si feltra il liquore, e lo si evapora affinchè cristallizzi. Però il sale è quasi sempre puro abbastanza per li bisogni della economia domestica: e, quando lo si destina per l' uso del pranzo, lo si purifica colla calcinazione, che decompone il cloruro magnesico e distrugge il principio colorante. Lo si fa poi disciorre nell' acqua e cristallizzare.

Il sale marino cristallizza in cubi le cui facce laterali presentano spesso l' aspetto di gradini cavati verso il centro del cubo. È quasi tanto solubile nell' acqua fredda quanto nell' acqua bollente. Ne esige di fredda $2\frac{14}{17}$, e di calda $2\frac{13}{17}$ per disciorsi: quindi non cristallizza col raffreddamento, ma soltanto con una continuata

evaporazione. Dietro gli esperimenti di Gay-Lussac, 100 parti di acqua ne disciolgono 36 di sale marino a + 14 gradi; 37 a + 60 gradi, e 40, 38 a + 109°, 7, punto di ebollizione della dissoluzion saturata. A zero, l'acqua ne discioglie un poco più che a + 14 gradi. Fuchs pretende che i numeri già indicati si riferiscano ad un sale marino mesciuto con un poco di cloruro magnesico; dietro le sue sperienze, il sale perfettamente puro è del pari solubile nell'acqua fredda che nella calda, ed una parte non esige che 2,7 d'acqua per disciorsi, o, in altri termini, 100 parti d'acqua ne disciolgono 37 di sale marino, vale a dire la dissoluzione saturata contiene 0,27 del suo peso di sale; l'acqua della dissoluzione contiene esattamente diciotto volte altrettanto ossigeno, che ne occorrerebbe al sodio per convertirsi in soda. Esponendo una dissoluzione saturata di sal marino a un freddo di — 10 — a 15 gradi, il sale cristallizza in tavole esagone, che hanno due lati più larghi degli altri. Allora contiene, secondo Fuchs, una quantità d'acqua di cristallizzazione uguale a 61,69 per 100 del suo peso; ma, secondo Mitscherlich, la proporzione d'acqua non arriva che a 38,02. Nel primo caso, l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione sta a quello ch' esige il sodio per convertirsi in soda come 6 : 1, e nell'ultimo, come 4 : 1. Se si raccolgono i cristalli su carta bibula, non provano alterazione a questa temperatura; ma per poco che la temperatura s' inalzi, essi si alterano e si inumidiscono, la carta assorbe l'umidore e rimane uno scheletro salino, che conserva ancora gli esterni contorni, e nel quale il microscopio fa distinguere un aggregato di piccoli cubi che separansi al menomo tocco. Il sale marino è solubilissimo nello spirito di vino, ma lo è pochissimo nell'alcoole anidro. Il sale cubico non contiene acqua di cristallizzazione. Gettato sugli ardenti carboni, crepita, per cagione dell'acqua frapposta tra le sue molecole. Quello che si trae dal seno della terra non contiene acqua e non crepita punto. Il sale marino non fondesi che ad una temperatura elevata, e a un calore più forte ancora si volatilizza. Mescendolo con silice od argilla ferrifera,

la soda si fonde colla silice o coll' argilla, ed il cloro si volatilizza col ferro. Su questo si appoggia l'arte d' invetriar le stoviglie: si getta del sale marino nel forno, ove il calore lo riduce in vapori, i quali si condensano sulle stoviglie, ne vetrificano la superficie, mentre si volatilizza l' acido idro-clorico ed il cloruro di ferro.

Bromuro sodico. Lo si ottiene nella stessa guisa del bromuro potassico; rassomiglia al sale marino. Facendolo cristallizzare ad una temperatura superiore a quella di + 30 gradi, fornisce de' cristalli cubici anidri; ma sotto questa temperatura si ottengono in vece delle tavole esagone contenenti, secondo Mitscherlich, 26, 37 per cento d' acqua, il cui ossigeno è quadruplo di quello che sarebbe necessario per ossidare il sodio.

Ioduro sodico. Lo si trova nell' acqua-madre, che rimane dopo la preparazione della soda di varec, ma non si può ottenerlo puro che colla dissoluzione dell' iodo nella soda caustica, procedendo d' altronde come nella preparazione dell' ioduro potassico. I cristalli sono tavole esagone e contengono 20, 25 per cento d' acqua, ciocchè non impedisce loro di cadere in deliquescenza all' aria. Oltre i + 50 gradi cristallizza in cubi. Sottomesso all' azione del calore, il sale anidro entra facilmente in fusione; ma allora perde un po' d' iodo, acquista un sapore alcalino, e reagisce alla maniera degli alcali. Al calor rovente, è volatile, ma molto meno dell' ioduro potassico; 100 parti d' acqua a + 14 gradi ne disciolgono 173 di questo sale. È solubile nell' alcoole.

Fluoruro sodico. 1.° *Fluoruro neutro* (fluato di soda). Ottiensi facilissimamente questo sale, non solo neutralizzando l' acido idrofluorico puro colla soda, ma anche mescendo 10 parti di fluoruro silicico-sodico con 11,2 di carbonato sodico anidro e tanta acqua da ridurre il tutto in una poltiglia poco densa. Si fa indi bollire il miscuglio, che svolge del gas acido carbonico, e rappigliasi in una massa solida. Questa si lascia raffreddare, si polverizza, la si fa bollire

con una maggior quantità d' acqua, finchè sia cessata ogni effervescenza. Se si mettesse più acqua per operare la decomposizione, si otterrebbe l' acido silicico sotto forma di gelatina, stato in cui si discioglie in gran quantità col lavacro, ed altera la purezza del sale. Si feltra il liquore e lo si evapora. Con una lenta evaporazione, la dissoluzione fornisce cristalli cubici regolari, che si depongono al fondo del vase; e, se la concentrazione avviene più rapidamente, formasi una crosta alla superficie del liquore. Durante la cristallizzazione con ispontaneo evaporamento, il sale produce quel fenomeno di scintillazione onde ho parlato trattando del solfato potassico. L' evaporazione dee farsi in vasi metallici, poichè questo sale, come il sale potassico, intacca il vetro. Ad un certo grado di concentrazione, il liquore prende una tinta opalina; si evapora allora fino a secchezza, si espone il residuo ad un leggero calor rovente, affine di rendere insolubile l' acido silicico che può ritrovarvisi; lo si ridiscioglie nell'acqua, e si fa nuovamente cristallizzare il sale. Il fluoruro sodico sempre cristallizza in cubi, quando è puro, ed in ottaedri quando la soluzione contenga carbonato sodico. Se il sale venne prodotto colla calcinazione del fluoruro silicico-sodico, fornisce, dopo la dissoluzione e l' evaporazione, cristalli romboedrici, opalini, che divengono cubici facendoli nuovamente cristallizzare. Questo sale è pochissimo fusibile, e si liquefà men difficilmente del vetro. Non è più solubile nell' acqua bollente che nell' acqua fredda, così che la sua dissoluzione bollente nulla depone col raffreddamento; 100 parti di acqua ne disciolgono 4 di fluoruro sodico, vale a dire una parte del sale ne dimanda 25 di acqua per disciorsi. Però non puossi ottenere la dissoluzione a questo grado di concentrazione, che evaporandola fino al punto che cristallizzi. Quando fu evaporata fino a pellicola, contiene una parte di sale in 23 d' acqua. Questo fluoruro disciogliesi con tale lentezza che, quando non fu ridotto in polvere estremamente fina, è difficile ottenerlo disciolto. L' alcoole non iscioglie che ve-

stigi di questo sale. Il fluoruro sodico discioglie, colla fusione, alquanto acido silicico con cui è più solubile che solo ; ma quest' acido non lo decompone, e i due corpi possono essere indi separati l'uno dall' altro col mezzo dell' acqua.

2.° *Fluoruro sodico acido* (fluato acido di soda). Si ottiene questo sale soprassaturando d' acido idrofluorico il fluoruro neutro. È poco solubile nell' acqua fredda, e disciogliesi meglio assai nell' acqua bollente, così che la sua dissoluzione saturata bollente depone, col raffreddamento, la maggior parte del sale cui conteneva, e che prende la forma di piccolissimi cristalli. Coll' evaporazione lenta e spontanea, il sale fornisce de' cristalli romboedrici più regolari. Riscaldati, questi cristalli abbandonano l' acido idrofluorico , e divengono d' un bianco latteo, ma senza perdere la propria forma. Non contengono acqua e lasciano 68,1 per 100 del loro peso di fluoruro sodico. Se mesconsi e si riscaldano coll' ossido piombico, ottiensi una quantità d' acqua uguale a 14, 4 per 100 del loro peso, la quale è prodotta dall'idrogeno dell' acido e dall' ossigeno dell' ossido piombico.

Fluoruro borico-sodico (fluoborato di soda). La miglior maniera di ottenerlo è quella di combinare il fluoruro sodico coll'acido idrofluoborico. Fornisce, col raffreddamento del liquore, de'cristalli trasparenti che affettano la forma di grossi prismi rettangolari a sommità troncate trasversalmente. Il suo sapore è debole, amaro e leggermente acidulo ; arrossa fortemente la carta di tornasole. Non contiene acqua di cristallizzazione, è solubilissimo nell' acqua, e si discioglie in piccola quantità nell' alcoole. Entra in fusione sotto il calore rovente, e i cristalli conservano la loro trasparenza fino al momento in cui si fondono. E' difficile decomporlo colla calcinazione, e per ciò occorre un fuoco intensissimo e sostenuto.

Fluoruro silicico-sodico (fluosilicato di soda). Lo si prepara come il sale potassico, cui rassomiglia pel suo aspetto. Del re-

sto, presentasi sotto forma di grani più grossi, si depone più facilmente, e non riflette i colori dell' arco celeste; ma, finchè è umido, sembra gelatinoso, e trasformasi per la diseccazione in una polvere farinosa finissima. E' più solubile del sale potassico, e molto più nell' acqua bollente che nell' acqua fredda; ma la sua solubilità non viene aumentata da un eccesso d' acido. Se si evapora una dissoluzione che venne saturata al punto di ebollizione, si ottengono piccoli cristalli brillanti, che, veduti col microscopio, presentano la forma di prismi esaedri terminati da superficie piane. Non contiene acqua di cristallizzazione, entra in fusione sotto il rovente, abbandona il fluorido silicico più facilmente che il sale potassico, e ritorna solido a misura che il fluorido si sviluppa.

Fluoruro titanico-sodico. E' solubilissimo nell' acqua, cristallizza difficilmente, e forma il più delle volte una crosta salina, irregolare.

Fluoruro tantalico-sodico. Rassomiglia al precedente. Coll' ebollizione si decompone, ed abbandona una polvere bianca.

Ossifluoruro molibdico-sodico. Ossifluoruro tunstico sodico. Sono solubilissimi nell' acqua e difficili ad ottenere in cristalli regolari.

Cianuro sodico. Lo si prepara nella medesima guisa del cianuro potassico, cui somiglia nelle proprietà. E' solubilissimo nell' acqua, meno solubile nell' alcoole, e difficilissimo a ottenere in cristalli regolari, poichè il liquore evaporato rappigliasi d' ordinario in massa.

Solfocianuro sodico. Lo si ottiene col metodo stesso del sale potassico. La sua dissoluzione concentrata e calda fornisce col raffreddamento cristalli romboedrici che si umettano all' aria.

B. *Ossisali di sodio.*

Solfato sodico. 1.º *Solfato neutro* (sale ammirabile di Glauber). Questo sale è moltissimo sparso in natura. Lo si ottiene come prodotto accessorio in varie operazioni tecniche. Può esistere sotto forma cristallina con o senza acqua combinata. Una dissoluzione saturata di solfato sodico, esposta ad una temperatura di + 33 a + 40 gradi, e abbandonata a sè stessa, fornisce a poco a poco grossissimi cristalli, che non contengono punto di acqua. Ma se la temperatura è inferiore a + 33 gradi, il sale cristallizza sotto un' altra forma e con acqua di cristallizzazione. I suoi cristalli sono trasparenti, ed acquistano talvolta uno straordinario volume. Il suo sapore, dapprima fresco, si fa poscia amaro. Fiorisce all'aria, e convertesi in una polvere bianca perdendo 55, 76 per 100 di acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno sta a quel della soda nella proporzione di 10 : 1. Se versasi su questa polvere una quantità di acqua che precisamente equivalga a quella abbandonata, rappigliasi, dopo alcun tempo, in una massa salina. Questo sale agevolmente si fonde nella sua acqua di cristallizzazione ; ma, quando è fiorito, esige un calore assai considerabile per entrare in fusione. Cento parti di acqua a zero ne disciolgono 12; a + 18 gradi, 48 ; a + 25 gradi, 100 ; a + 32 gradi, 270; a + 33 gradi, 322. Se si fa riscaldare maggiormente una dissoluzione saturata a quest'ultima temperatura, la facoltà dissolvente dell' acqua diminuisce, e il sale si depone in maniera che a + 50 gradi 100 parti d' acqua non ne contengono che 262 di solfato. Quando, partendo dai 33 gradi, riscaldasi con molta lentezza il liquore, fornisce de' cristalli di sale anidro. Il solfato sodico è insolubile nell' alcoole ; allo stato di efflorescenza spoglia questo liquido dell' acqua che contiene, per cui si può adoperarlo per concentrar l' alcoole fino ad un certo grado.

Sciogliendo il solfato sodico in un peso uguale al proprio d' ac-

qua bollente, servendosi per questo d'un recipiente fiorentino che otturasi e si lascia raffreddare dopo che l' aria venne scacciata dai vapori acquei, il sale non cristallizza; ma se apresi il recipiente e vi si lasci penetrar l' aria, cristallizza in pochi istanti. Questa circostanza fece presumere che i sali cristallizzassero più facilmente sotto la pressione dell' aria : ma Gay-Lussac provò che la pressione atmosferica non esercita alcuna influenza sopra di ciò, mentre basta si faccia giungere nel recipiente la più piccola bolla d'aria per determinare la cristallizzazione : d' altronde questo sale ed il seleniato sodico sono i soli che offrano tale fenomeno. Se, in vece di otturar il recipiente, si versa sulla dissoluzione mentre bolle uno strato d' olio di terebentina che intercetta l' accesso dell' aria, non formansi più cristalli ; ma quando s' introduce nel liquore un corpo solido qualunque, per esempio un tubo di vetro, la cristallizzazione comincia istantaneamente, quasi per incantesimo.

Dacchè incominciossi ad usar comunemente il sale di Glauber nella fabbricazione del carbonato sodico e in quella pure del vetro, la preparazione di questo sale in grande divenne un oggetto d' industria. In Francia ottiensi il solfato sodico decomponendo il sale marino coll' acido solforico, e il più delle volte non si raccoglie l' acido idroclorico che si svolge. A Fahlun, si trae questo sale dall' acqua delle miniere e dall' acqua-madre che ottiensi nellà fabbricazione del vetriolo di ferro ; si mescono questi liquidi, in giusta proporzione, col sale marino, si evaporano a secchezza, e si fa roventare il residuo. L' acqua delle miniere tiene in dissoluzione varii solfati metallici, principalmente il solfato di ferro, i quali decompongono il sale marino, mediante un calore rovente, e lo fanno passare allo stato di solfato sodico, mentre ritrovansi convertiti in cloruri; una parte di questi si volatilizza, un' altra abbandona il cloro ed assorbe l' ossigeno dell' aria. Disciogliesi nell' acqua bollente la massa salina calcinata, e la si fa cristallizzare; dopo di che scacciasi l' acqua di cristallizzazione col calore. Si propose del pari

di arrostire insieme la pirite di ferro, il carbone polverizzato ed il sale marino, per ottenere così il sale di Glauber; ma, ch' io sappia, questo metodo non diede risultamenti che abbiano assicurato il buon esito di questa intrapresa.

Il solfato sodico è frequentissimamente adoperato in medicina come purgante e rinfrescante.

2.o *Bisolfato sodico.* Lo si ottiene versando 7 parti di acido solforico, il cui peso specifico sia di 1,85, in 10 parti di solfato neutro anidro, e facendo fondere il sale ad un dolce calore, procurando che la massa non sormonti la estremità del vase. L' ebollizione ch' essa prova viene prodotta dallo sviluppo dell' acqua contenuta nell' acido solforico. Il sale si continua a riscaldare finchè, giunto al rovente bruno, sia in fusione tranquilla; allora lo si lascia freddare. Questo sale è solubilissimo nell' acqua. Disciogliesi nel doppio del suo peso di acqua fredda, e in una quantità meno considerevole d' acqua bollente. La sua dissoluzione, saturata al punto di ebollizione, fornisce col raffreddamento cristalli prismatici che contengono dell' acqua, e non provano alcun' alterazione esposti all' aria. Si pretese che in essa si umettassero: se il solfato sodico possede realmente questa proprietà, appartiene ad un altro sale contenente una quantità maggiore di acido. Il bisolfato scevro d'acqua, serve alla preparazione dell'acido solforico anidro, il quale, esposto al calore rovente, distilla.

Ipersolfato sodico. Lo si ottiene precipitando l' iposolfato manganoso con un solfuro di sodio, e facendo evaporare il licore fino al punto di cristallizzazione. Questo sale cristallizza in grossissimi prismi retti. I cristalli acquistano specialmente un gran volume quando introducesi qualche cristallo nel licore al punto in cui si abbandona alla cristallizzazione. Ha un sapore amarissimo, e non prova alcun'alterazione all' aria. Gli occorre 1,1 parte d'acqua bollente e 2,1 d'acqua a + 16 gradi per disciorsi. L' alcoole non lo discioglie. Crepita leggermente quando riscaldasi, e contiene 15 per 100 d' acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è doppio di quel della soda.

Solfito sodico. Ottiensi questo sale saturando il carbonato sodico coll' acido solforoso. Se aggiungesi una sì grande quantità di quest' ultimo perchè il licore arrossi sensibilmente la carta di tornasole, e poi lo si evapori, cristallizza un sale che non arrossa la carta di tornasole, ma che, convertendosi l' acido solforoso in acido solforico, diviene un bisolfato sodico. Se aggiungesi a questo sale altrettanta soda di quella ch' esso già conteneva, ottiensi, dopo l' evaporazione, un altro sale che affetta la forma di prismi, e la cui composizione è tale, che. coll' ossidazione all'aria, viene convertito in solfato sodico neutro. Debolmente reagisce alla maniera degli alcali: ha, come tutti i solfiti , il sapore dell' acido solforoso e disciogliesi in quattro parti d' acqua fredda e in poco meno del suo peso di acqua bollente. Quest' ultimo sale può essere considerato come un solfito sodico neutro, e il primo come un bisolfito.

Iposolfito sodico. Ottiensi nella medesima guisa dell' iposolfito potassico. Il metodo di preparazione più semplice è quello di esporre all'aria una soluzione concentrata di solfuro di sodio, che si ossida così a poco a poco. L'ipersolfito sodico cristallizza in prismi tetraedri , senza colore, trasparenti, che acquistano talvolta un grossissimo volume. È solubilissimo nell' acqua, insolubile nell' alcoole.

Nitrato sodico (nitro cubico). Il metodo col quale più facilmente si ottiene, è quello di precipitare col carbonato sodico i sali terrosi contenuti nell' acqua-madre delle nitriere , e far evaporare il licore fino al punto di cristallizzazione. Se contiene un grande eccesso di alcali, il sale cristallizza difficilissimamente. Questo nitrato ha un sapor fresco ed acre. Secondo Marx, 100 parti di acqua ne sciolgono 63,1 a — 6 gradi; 80 parti a 0 gradi; 22,7 a + 10 gradi; 55 a + 16 gradi, e 218,5 a + 119 gradi. Quindi l' acqua ne scioglie a — 6 gradi, quasi tre volte altrettanto che a + 10 gradi. Attrae facilmente l' umidore dell'aria, così che non si può impiegarlo nella fabbrica della polvere da fucile. Una polvere preparata con cinque parti di questo sale, una di solfo ed una di carbone, brucia tre volte più lentamente

che una simile polvere preparata col nitro. Arde con bella fiamma di un giallo-arancio, per cui si adopera ne' fuochi d'artificio. L'acido si decompone incompletamente quando si fa roventare il sale, e svolgesi del gas ossido nitrico, mesciuto d' un poco di gas ossido nitroso.

Secondo Mariano de Rivero questo sale esiste, in quantità inesauribile, nei deserti di Atacama al Perù; forma uno strato coperto di terra d'alluvione e d' argilla, la cui estensione in una parte è di cinquanta leghe, e la cui spessezza è variabile. Essendo il suo prezzo più basso di quello del nitro, si potrebbe usarlo a preferenza in diverse circostanze, per esempio nella fabbricazione dell'acido solforico, dell'acqua forte, del giallo di cromo, ec.

Nitrito sodico. Lo si ottiene nella medesima guisa che quello di potassa. Venne poco studiato.

Le combinazioni dell' ossido nitrico e dell'ossido nitroso colla soda si comportano assolutamente come quelle colla potassa.

Fosfato sodico. 1.º *Fosfato neutro.* Esiste in quantità considerabile nell'orina; ma la miglior maniera di ottenerlo è quella di fabbricarlo espressamente, saturando coll'acido fosforico la soda. Prendonsi tre parti di ossa calcinate, vi si versano due parti di acido solforico concentrato, anticipatamente allungato con ventiquattro parti di acqua, si fa digerire il miscuglio per ventiquattr'ore, lo si mesce sovente, lo si getta sopra un feltro di tela, e si lava bene coll'acqua il residuo di gesso (solfato calcico). Il licore viene poscia sottoposto alla evaporazione, durante la quale deponesi la maggior parte del gesso ch' esso teneva disciolto; si feltra di nuovo, si allunga d'acqua e si precipita col carbonato sodico. Il licore acido, che contiene dell'acido fosforico, del fosfato calcico ed un po' di gesso, viene decomposto dal carbonato sodico, così che si precipita un fosfato calcico, unitamente ad un poco di carbonato, mentre il fosfato sodico, insieme ad una piccola quantità di solfato, rimane in dissoluzione nel licore. Questo allora si feltra, e si evapora per farlo cristallizzare.

Questo sale non cristallizza mai meglio che in una dissoluzione

contenente un leggero eccesso di alcali. Reagisce alla guisa degli alcali, e contiene 61,71 per 100 di acqua, il cui ossigeno sta a quel della soda nella proporzione di 12: 1. Fiorisce rapidissimamente e disciogliesi in quattro parti d' acqua fredda e in due d' acqua bollente; riscaldandolo, prova dapprima la fusione acquea, e fondesi poscia al calore rovente in un globo di vetro limpido, che diviene opaco col raffreddamento. Lo si usa in medicina come lassativo.

Alcune indagini di Clarke su questo sale condussero ad un risultato del tutto inatteso. Il fosfato non contiene già 61,71 per 100 di acqua, come fu detto più sopra, ma 64, 15; quando lo si riscalda dolcemente non ne perde che 61,67, conservando il restante, cioè 2,48. Queste ultime porzioni contengono metà meno di ossigeno che la soda, e si possono scacciare colla calcinazione. Non isvolgesi allora che acqua, ma, esaminandone il sale dopo averlo ridisciolto, si trova ch' è fornito di altre proprietà. Il fosfato sodico ordinario, mesciuto con una soluzione di nitrato argentico, fornisce un precipitato giallo, che è un fosfato sesquiargentico. Il fosfato calcinato, al contrario, ne fornisce uno di bianco, che è un fosfato argentico neutro. Il fosfato dunque provò colla calcinazione la stessa modificazione dell' acido fosforico riscaldato al rovente (Ved. pag. 57). Sciogliendo il sale calcinato in una piccolissima quantità d' acqua, e ponendo il licore in luogo tranquillo, cristallizza sotto altra forma e con altra proporzione di acqua di cristallizzazione, ch' è di 40, 72 per 100. In questo sale l' ossigeno dell' acqua sta a quello della soda come 10 : 1. Conserva le proprietà del sale calcinato, pel quale motivo Clarke diedegli il nome di *pirofosfato di soda*.

Se mettesi a cristallizzare una dissoluzione di fosfato sodico ordinaria in un luogo la cui temperatura sia di + 31 gradi, od un po' sopra, i cristalli affettano ancora un' altra forma e contengono un' altra proporzione d' acqua di cristallizzazione, in cui l' ossigeno dell' acqua sta a quel della soda come 8 : 1. Quest' ultimo sale, ridisciolto nell' acqua, fornisce, colla cristallizzazione, alla temperatura ordinaria, il fosfato sodico commue.

2.° *Bifosfato sodico.* Lo si ottiene soprassaturando di acido il fosfato neutro ed abbandonando al riposo la soluzione concentratissima, che da ultimo fornisce grossi cristalli di bifosfato. Contiene 25,95 per 100 di acqua, il cui ossigeno è quadruplo di quel della base. Mitscherlich scoperse ch'esso possede la proprietà di cristallizzare sotto due forme primitive diverse, senza che la quantità d'acqua ch'esso contiene varii per ciò. Se si neutralizzi esattamente colla soda una soluzione di acido fosforico, e la si evapori, cristallizza dapprima il fosfato sodico ordinario, il quale reagisce alla maniera degli alcali; e da poi l'acqua-madre, che arrossa la carta di tornasole, fornisce de'cristalli di bifosfato. Quest'ultimo è insolubile nell'alcoole, che ne estrae l'acido fosforico libero, se il sale contiene un eccesso di quest'acido.

Il fosfato sodico non produce alcun sottosale, e l'alcoole discioglie l'idrato sodico con cui può essere mesciuto.

Fosfato potassico-sodico. Lo si ottiene, secondo Mitscherlich, neutralizzando il bifosfato potassico o sodico colla soda o colla potassa, per esempio, versando del carbonato sodico in una dissoluzione di bifosfato potassico, finchè più non ci abbia effervescenza. Il sale doppio cristallizza dopo l'evaporazione. Contiene 27,38 parti di fosfato potassico, 22,12 di fosfato sodico, e 50,50 di acqua, la quale contiene 17 volte altrettanto ossigeno che una delle basi.

Fosfito sodico. È un sale solubilissimo nell'acqua e nell'alcoole anidro, che difficilmente si ottiene cristallizzato, e fornisce romboedri prossimi al cubo.

Ipofosfito sodico. Per ottenerlo, si decompone l'ipofosfito calcico col carbonato sodico. Evaporata nel vuoto, la soluzione di questo sale cristallizza in tavole iridescenti a quattro piani, che cadono in deliquescenza.

Clorato sodico. Lo si ottiene saturando il carbonato sodico col cloro; ma è difficile separarlo dal cloruro sodico che formasi nel tempo stesso. Però si adopera a tale oggetto l'alcoole, che discioglie il clorato un po' meglio del cloruro. Il miglior metodo per averlo puro è

quello di neutralizzare l'acido clorico colla soda, o far bollire nove parti di clorato potassico con sette di fluoruro silicico-sodico ed una bastante quantità d'acqua; il licore, che contiene del clorato sodico, viene poi evaporato. Il sale cristallizza, secondo Mitscherlich, in tetraedri od in rombi pochissimo obliqui. Ad una temperatura elevata entra facilmente in fusione, svolge il gas ossigeno e fornisce un residuo sensibilmente alcalino. Il clorato sodico sciogliesi in tre parti di acqua fredda e in poco meno d' acqua bollente. L' alcoole lo scioglie pure con grande facilità. Si assicura che umettasi in un'aria umidissima.

Clorito sodico. Lo si ottiene nella medesima guisa che il clorito potassico; ma il metodo di preparazione più facile è quello di decomporre il clorito calcico col carbonato sodico. Labarraque prescrive disciorre 15 parti di carbonato sodico in 40 d' acqua, e far passare nel licore tutto il cloro che si svolge da un miscuglio di 2 parti di surossido di manganese e di 6 d'acido idroclorico. Evaporando rapidamente la dissoluzione di questo sale, cristallizza in raggi. La sua soluzione allungata adoperasi di continuo come un mezzo disinfettante.

Bromato sodico. Cristallizza in tetraedri.

Iodato sodico. Lo si prepara nella medesima guisa dell'iodato potassico; deponesi in piccoli grani cristallini che non contengono acqua combinata. Fondesi per l' azione del calore, come il nitro, si decompone, fornisce gas ossigeno, mesciuto con poco iodo, e lascia un ioduro di sodio con un leggero eccesso di base. Cento parti di acqua a $+ 14 \frac{1}{4}$ gradi disciolgono 7,3 di questo sale. Non è solubile nell'alcoole.

Sottoiodato sodico. Questo sale si ottiene trattando il precedente colla soda caustica: è più solubile che esso, ha un sapore alcalino e contiene molt' acqua di cristallizzazione: non si altera punto all'aria, entra in fusione pel calore e detona leggermente su i carboni ardenti.

Mitscherlich trovò che, saturando esattamente di iodo una dissoluzione d'idrato sodico, colla precauzione di evitare che il licore ne sia colorito, e abbandonando questa dissoluzione alla evaporazione sponta-

nea, in un luogo la cui temperatura sia inferiore a + 15 gradi, essa fornisce de'prismi a sei piani, tagliati normalmente alla sommità. Questi cristalli sembrano essere un sale doppio d' iodato e d'ioduro sodici : si disciolgono nell' acqua fredda, ma vengono decomposti dall'acqua calda e dall'alcoole, che gli trasformano in iodato e in ioduro. Alcuni cristalli di iodato sodico, formatisi a + 5 gradi, si convertiron in sale doppio, quando si versò sopra di essi, ad una temperatura inferiore di + 15 gradi, una dissoluzione concentrata d'ioduro sodico, e si abbandonarono a sè stessi per qualche tempo. Tale reazione non avviene sopra + 15 gradi. Questo sale è composto di 37,48 d' iodato, di 28,37 d' ioduro sodici e di 34,15 d'acqua di cristallizzazione ; i due sali contengono la stessa quantità d' iodo e di sodio, e l' ossigeno dell' acqua sta a quello della soda come 20 : 1.

Carbonato sodico. 1.° *Bicarbonato sodico.* Per ottenerlo, si uniscono esattissimamente 4 parti di carbonato sodico fiorito all' aria con 1 parte dello stesso sale cristallizzato, ridotto in polvere fina. Si espone il miscuglio all' azione del gas acido carbonico, proveniente sì dalla fermentazione vinosa (vedi bicarbonato potassico), sì dalla decomposizione del carbonato di calce coll'acido solforico. Togliesi poi coll'acqua fredda il carbonato non soprassaturato. Il sapore del bicarbonato sodico è debolmente alcalino: non reagisce alla maniera degli alcali sulla carta di curcuma, ma bensì su quella di fernambuco, e su quella di tornasole arrossita. Contiene 10,74 per 100 d'acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno è in quantità uguale a quel della soda. È solubile in tredici parti di acqua fredda; l' acqua bollente lo decompone con isviluppo di gas acido carbonico. Lo stesso avviene quando lentamente si evapora la dissoluzione; però in quest' ultimo caso, ci ha sempre una parte del sale che cristallizza in piccoli grani senza avere soggiaciuto ad alterazione. Non prova cangiamento all' aria ; se non che, la sua superficie offuscasi un poco. A freddo, non intorbida le dissoluzioni dei sali di magnesia.

2.° *Sesquicarbonato sodico.* Si produce questo sale decomponendo

il bicarbonato coll' ebollizione. È più solubile del precedente e meno del seguente: non fiorisce all' aria; l' ossigeno della sua base sta a quello del suo acido come 1 : 3. Contiene 21,8 per 100 di acqua. Lo si trova talvolta in commercio sotto il nome di *sale di Trona*, mesciuto d' ordinario con alcuni centesimi di solfato sodico e di sale marino. In tale stato lo si trae dai laghi di Natron in Ungheria, e specialmente in Egitto, ove raccogliesi nella calda stagione, dopo evaporatane l'acqua.

3.° *Carbonato sodico neutro.* Parlando della soda, già dissi che si prepara questo sale colla soda di commercio. A tal uopo questa disciogliesi nell' acqua, si feltra il licore, lo si evapora fino al punto di cristallizzare, e quando non formansi più cristalli a + 15 gradi, lo si espone alla temperatura di zero, od alcuni gradi sopra, sotto la cui influenza il sale cristallizza. Fiorisce all' aria libera e cade in polvere; disciogliesi in due parti d' acqua fredda e in una d' acqua bollente, e fondesi facilmente nella sua acqua di cristallizzazione. Questa giugne a 62,9 per 100 del suo peso, e l' ossigeno che contiene sta a quel della soda nella proporzione di 10: 1. Fuso questo sale e separatane la massa fusa, si trova che una parte di esso non ha provato fusione, e cedette all' altra la propria acqua: quest' ultima coll' evaporazione fornisce de' cristalli d' un sale che contiene un quinto meno d' acqua di cristallizzazione, e non fiorisce più all' aria. Quando, fusi i cristalli di carbonato sodico, si lascia che ripiglino la forma solida, la temperatura della massa si abbassa fino a + 29 o + 29° $\frac{1}{4}$: ma se si mesce la massa stessa, la temperatura risale prontamente fino a + 33° $\frac{2}{3}$ e vi si mantiene durante la solidificazione, così che il punto a cui questa avviene, sembra essere al grado + 33 $\frac{2}{3}$. Il sale anidro entra più facilmente in fusione che il sale corrispondente di potassa. Un miscuglio de' due carbonati è ancor più fusibile. Il carbonato sodico spesso fiorisce, alla superficie de' vecchi muri, sotto forma d' una borra leggera; in tal caso risulta probabilmente dalla decomposizione del sale marino mediante la calce adopratasi nella costruzione dei muri. Incontrasi questo sale disciolto in gran quantità in alcune acque di sorgente.

Preparasi in grande il carbonato sodico col solfato sodico, che si decompone colla potassa ordinaria. Ma il sale così ottenuto è molto impuro; è più difficile separarne il solfato potassico, e la separazione è meno completa che quando la decomposizione avviene colla potassa caustica. Si prendono tre parti e mezza di potassa purificata ed otto di solfato sodico cristallizzato.

In Francia si fabbrica il carbonato sodico col solfato sodico, e costa assai meno che con qualunque altro metodo. Si meschia il solfato sodico anidro con uguali parti di creta (o, in caso di bisogno, con quattro quinti di calce viva) e con due quinti di carbone finamente polverizzato, e si arrostisce il miscuglio, in un fornello di riverbero ad un calore gradatamente aumentato, finchè cominci la massa a rammollirsi; allora si getta sopra una lastra di ferro, o sopra una lastra di pietra, e lo si spezza mentre è ancora caldo. In tale operazione il carbone si ossida a spese dell'acido solforico, il cui ossigeno lo converte in acido carbonico, che si combina colla soda, mentre il solfo si unisce al calcio della calce (privata del suo ossigeno e del suo acido carbonico per l'azione riunita del calore e del carbone) donde risulta un solfuro di calcio poco solubile nell' acqua.

La massa ottenuta è grigia e rassomiglia alla soda greggia. Disciogliesi difficilmente e lentamente nell'acqua, quando non è ridotta in polvere fina, ma per ovviare tale inconveniente, la si mette in un forno riscaldato, e si irrora di tempo in tempo con acqua, così che trovisi in un' atmosfera quasi del tutto formata di gas acqueo, ov' essa si gonfia, si polverizza e diviene più solubile. Il solfuro di calcio non disciolto viene separato colla feltrazione, ed il licore evaporato in vasi di piombo. Il carbonato sodico precipitasi al fondo del vase ; si toglie a misura che si depone, e lo si mette a sgocciolare in panieri posti sopra caldaie. Infine, quando non si depone più sale, decantasi il licore rimanente, che è d'un bruno-giallastro, che contiene molto solfo, e rappigliasi, col raffreddamento, in una massa salina rossastra, di cui non si è ancora esaminata la composizione. Il carbonato sodico deposto ha bi-

sogno di essere sottomesso a varie cristallizzazioni successive per esser puro.

Questo metodo venne imaginato da Leblanc: offrì sì grandi utilità in questi ultimi tempi, che ora si prepara il solfato sodico col sale marino e coll'acido solforico, e si lascia l'acido idroclorico svolgersi senza trarne partito. Il più grande ostacolo che abbiano i fabbricatori di soda da vincere, si è quello di liberarsi dal gas acido idroclorico sparso nell'atmosfera, il quale distrugge la vegetazione delle campagne limitrofe.

Il carbonato sodico può anche ottenersi decomponendo il sale marino colla potassa. Disciolgonsi uguali parti delle due sostanze in 5 parti d'acqua, si feltra il licore, e lo si evapora fino a che una goccia, che si lascia cadere sovra una lastra di ferro fredda, fornisca aghi cristallini. A questo punto il cloruro potassico cristallizza col raffreddamento. Il liquido, che si decanta dai cristalli, si espone ad un freddo di alcuni gradi, per la cui influenza il carbonato sodico cristallizza. Evaporando l'acqua-madre, fornisce anche del cloruro potassico, poi, col raffreddamento, nuova quantità di carbonato sodico.

Si può anche ottenere il carbonato sodico mescendo il sale marino con calce viva, e tenendo il miscuglio costantemente umido. Dopo alcun tempo, il carbonato sodico comincia a fiorire alla superficie del miscuglio. Però questo metodo fornisce si piccolo prodotto, che non soddisfa nè meno alle spese di fabbricazione. Probabilmente per effetto di una simile decomposizione del sale marino, il natron fiorisce alla superficie de' vecchi muri e di certe parti del suolo in Egitto e alle Indie orientali.

Ossalato sodico. È poco solubile nell'acqua. Un leggero eccesso di alcali aumenta la sua solubilità, mentre un eccesso di acido la diminuisce. Secondo Berard, l'ossalato neutro contiene 12 per 100 di acqua di cristallizzazione, e nel surossalato la soda ritrovasi combinata con due volte altrettanto acido ed altrettanta acqua di cristallizzazione di quelli che trovansi nel sale neutro. Non si può produrre quadrossalato sodico.

Ossalato potassico-sodico. Lo si ottiene neutralizzando il biossala-

to potassico col carbonato sodico, ed evaporando il licore. I cristalli rassomigliano all' allume pel loro aspetto, e fioriscono all' aria.

Borato sodico (borace). In alcuni luoghi questo sale fiorisce alla superficie della terra. La maggior parte di quello che abbiamo proviene dall'Asia meridionale sotto il nome di *tinkal o borace greggio*. Lo si purifica in Olanda, e porta indi il nome di *borace raffinato*. Il tinkal fornisce metà circa del suo peso di borace puro; il rimanente sembra consistere in una combinazione saponacea di soda con una sostanza grassa. Questa sostanza straniera trovasi quasi tutta alla superficie del sale. Per togliernela, si versa acqua fredda sul tinkal, in guisa di cuoprirnelo ad alcuni pollici di altezza, e, dopo alcune ore, vi si aggiunge $\frac{1}{400}$ del suo peso di calce recentemente spenta; si rimesce bene la massa, la si lascia riposare dodici ore; di nuovo la si mesce con forza, e si decanta l' acqua torbida. Si lascia riposare quest' acqua, e quand' è schiarita (ciocchè vuole un quarto d' ora), la si versa di nuovo sul sale, che bene si mesce; poi si decanta l'acqua un' altra volta affine di lasciarla schiarire, e si ricomincia così finchè il licore cessi d' intorbidarsi. Pigliasi allora il sale lavato, lo si fa disciorre in due parti e mezza di acqua bollente, e si versa nel licore una soluzione di cloruro calcico, finchè non producasi più alcun precipitato, il che d' ordinario cagiona una perdita di due per cento del peso del tinkal. La combinazione saponacea si decompone, e la calce forma col grasso un corpo insolubile che si precipita. Si concentra indi il licore fino che segni 18 o 20° all' areometro di Baumè, e lo si lascia freddar lentamente in vasi di legno o di piombo, che si mettono in luogo caldo, o circondati di paglia per impedire che il raffreddamento si faccia troppo rapidamente.

Il borace ha un sapore dolciastro e di lisciva, reagisce alla maniera degli alcali, e si discioglie in 12 parti di acqua fredda e in 2 di acqua bollente. Fiorisce debolmente e lentamente in un'aria secca, e diviene luminosissimo quando sia strofinato nell' oscurità. Entra in fusione sui carboni ardenti, si rigonfia molto e lascia una massa

bianca e porosa, che facilmente riducesi in polvere. La perdita che esso prova così, giunge a 47, 1 per 100 d'acqua, il cui ossigeno sta a quello della soda come 10 : 1. Dietro le sperienze di Payen, si può ottenere il borace sotto un' altra forma, e con 30 per 100 di acqua facendo cristallizzare la dissoluzione ad una temperatura più elevata di + 30°. I cristalli affettano allora la forma di ottaedri regolari, e l' ossigeno dell' acqua che vi si trova sta a quello della soda nella proporzione di 5 : 1. Non fiorisce punto all' aria. Se si espone il borace ad una temperatura elevata, fondesi in un vetro limpido e senza colore, suscettivo di ridisciorsi nell' acqua. Si usa come flusso nelle saldature e negli sperimenti al cannello: si fanno fondere con esso i corpi che voglionsi saggiare, e si ottengono così de'vetri, dalla cui tinta si riconoscono spesso quantità minutissime di ossidi metallici che forniscono vetri coloriti. Si propose pure per quest'uso un borace neutralizzato coll' acido nitrico; ma allora l' assaggio non può farsi sopra un carbone.

In Francia si fabbrica il borace in grande coll'acido borico che si trae dall' Italia, dove trovasi nell' acqua di alcuni piccoli laghi; si satura quest' acido colla soda e si fa cristallizzare il sale. Questo borace è più puro di quello raffinato delle Indie; ma offre l'inconveniente che i suoi cristalli dividonsi facilissimamente nel senso delle loro naturali fenditure; per cui quando s'adoperano per saldare e se ne cuoprono i metalli caldi, si spezzano in piccoli frammenti, de' quali alcuni ne vanno sempre perduti. Ma a questo difetto rimediasi aggiungendo un poco di tinkal alla soluzione del borace prima di far la cristallizzazione.

La materia grassa che attornia il tinkal può venirne separata dagli acidi. Difficilmente disciogliesi nell' alcoole, anche bollente, mentre, secondo le sperienze di Robiquet, è solubilissima nell' etere anche a freddo; dopo l' evaporazione quest' etere lascia un olio rancido, d' un bruno carico, contenente dell' acido borico, che puossi estrarre coll'acqua.

Il sale che ottiensi, neutralizzando il borace coll' acido borico, è poco ancor conosciuto : cristallizza difficilmente.

Se si fa fondere l'acido borico col carbonato sodico in eccesso, formasi, dietro gli sperimenti di Arfvedson, un miscuglio di carbonato sodico non decomposto e d' un sottoborato sodico, nel quale l' acido contiene due volte altrettanto ossigeno della soda (borato trisodico).

Silicato sodico. Ha le proprietà stesse del silicato potassico, e forma un vetro solubile, perfettamente simile a quello che ottiensi colla potassa; dietro gli sperimenti di Fuchs, sorpassa anche quest' ultimo nelle sue applicazioni alle arti.

Vetro. Si può considerarlo in generale come un sursilicato alcalino, fuso e mesciuto con una più o meno grande quantità di silicati terrosi e metallici. Il vetro venne scoperto da' mercatanti Fenicii, che recavano il natron dall' Egitto; fermatisi un giorno sulle sponde del Belus, servironsi di alcuni pezzi di natron ad uso di treppiede, e facendo fuoco per cuocere i loro alimenti, videro questo sale fondersi colla sabbia. Le applicazioni per altro del vetro ai bisogni della vita progredirono si lentamente, che al terzo e quarto secolo in pochi luoghi soltanto vedevasi qualche vetriata.

Preparasi il vetro in grande con sabbia silicica o quarzo puro e potassa, o soda. Ne esistono due principali sorta, delle quali una è bianca, senza colore; l'altra, verde. La prima distinguesi, secondo i suoi diversi gradi di trasparenza e rifrangibilità, in cristallo, flint-glass, crown-glass, ec.

Il vetro bianco delle vetriate si fa con 60 parti di sabbia, 30 di potassa pura, 15 di nitro, 1 di borace e 1 a 1 $\frac{1}{2}$ di arsenico bianco; o con 100 parti di sabbia, 50 a 65 di potassa, 6 a 12 di calce spenta, e 10 a 100 parti di ritagli che ottengonsi quando si soffia il vetro medesimo.

Il cristallo è composto di 120 parti di sabbia silicica o di feldspato, 46 di potassa, 7 di nitro, 6 d' arsenico bianco e $\frac{1}{4}$ di mangane-

se; o di 100 parti di sabbia, 100 di soda d'Alicante, 100 di ritagli di vetro e $\frac{1}{2}$ ad 1 di manganese.

Ottiensi il flint-glass fondendo insieme 120 parti di sabbia bianca, 35 di potassa, 40 di minio, 13 di nitro, 6 d'arsenico bianco e $\frac{1}{2}$ di manganese; o 100 parti di sabbia, 80 a 85 di minio, 35 a 40 di potassa purificata, 2 a 3 di nitro e 0, 06 di manganese.

Il vetro per gli specchi si prepara con 60 parti di sabbia, 25 di potassa, 15 di nitro, 7 di borace e $\frac{1}{8}$ di manganese; o 100 parti di sabbia, 45 a 48 di soda purificata, 12 di calce spenta e 100 di sale di Glauber. Del resto, le ricette che si danno differiscono molto le une dalle altre.

Il vetro verde o da bottiglie è composto di 2 parti di cenere, 1 di sabbia ed un poco di sale marino; o di 100 parti di sabbia, 200 di soda di varec, 50 di cenere e 100 di bottiglie frante.

Per fare il vetro verde da vetriate, si prendono 60 parti di sabbia, 25 di potassa, 10 di sale marino, 5 di nitro, 2 di arsenico bianco e $\frac{1}{4}$ di manganese.

Si usa utilmente per fabbricare il vetro verde la cenere di legna lavata, il cui alcali più puro si adopera a fare il vetro bianco. Questa cenere liscivata contiene del silicato potassico (combinato coi silicati calcico ed alluminico), che si converte in vetro verde coll' aggiunta della sabbia.

In questi ultimi tempi si sostituì vantaggiosamente il solfato sodico al carbonato sodico, venendo l'acido solforico scacciato dall'acido silicico, mediante un fuoco sostenuto.

Questi diversi materiali vengono tutti ridotti in polvere fina, meschiati insieme molto intimamente, poi calcinati finchè il tutto sia agglutinato in una sola massa. Indi si fa fondere questa massa in grandi crogiuoli, posti in un forno particolare, e quando si vede che il vetro è perfettamente fuso e senza bolle, lo si spuma per toglierví le sostanze saline straniere, distinte sotto il nome di *fele di vetro*, che soprannôtano; poi lo si lavora.

Il vetro lavorato dev'essere raffreddato lentamente in un forno particolare; senza di che diviene fragile, e si spezza al minimo urto od al più leggero mutamento di temperatura. Più lentamente raffreddossi e più è durevole, e *viceversa.* Però si è osservato che il vetro raffreddatosi con troppa rapidità e divenuto spezzabile, ammigliorasi molto se lo si metta in un vase pieno di acqua, si riscaldi finchè bolla, lo si cuopra bene e lo si lasci raffreddare il più lentamente possibile.

La fragilità del vetro raffreddato rapidamente deriva perchè le parti esterne si rinserrarono più prontamente che quelle del centro; quindi ne segue che ogni molecola di vetro ha una posizione diversa dalle altre, così che al minimo urto si separano o ad una applicazione istantanea di freddo o di calore, perchè cangiano la situazione rispettiva: que' globuli, conosciuti sotto il nome di *lagrime batave*, ce ne offrono un mirabile esempio. Sono esse certe gocce di vetro fuso lasciate cadere nell'acqua fredda, ove si allungano in una coda sottile, che si raffredda la prima. Si può colpire la lagrima raffreddatasi meno rapidamente senza che si spezzi; ma franta la punta, la intera lagrima riducesi strepitosamente in polvere. Un analogo effetto avviene quando si fabbricano piccoli matracci ordinarii di vetro, a grosso fondo, senza lasciarli freddare al forno: la interna lor superficie, ch'è quella il cui raffreddamento operossi più lento, consolida talmente il vase intero, ch'esso può sopportare piccoli urti all'esterno, o nell'interno la caduta di corpi rotondi e politi; ma, lasciatosi cadere entro un corpo angolare anche piccolissimo, come una scheggia di pietra focaia, il fondo si spezza ed il matraccio si frange, effetto prodotto perchè cessa lo stato di tensione a cui la superficie esterna era tenuta dinanzi. Si può acquistare una sensibile idea di quanto avviene in tal caso da ciò che succede ad un pezzo di stoffa fortemente teso, il quale resiste alla tensione finchè si conserva intero, ma, quando vi si faccia la minima fessura con forbici o con un coltello, si squarcia.

La soda o la potassa e l'acido silicico sono le principali materie del vetro. La soda fornisce un vetro più fusibile e più scevro di bolle che la potassa; ma è d' ordinario un poco verdastro. Il sale marino che aggiungesi serve quasi sempre a introdurre della soda nel vetro, poichè allora si separa del cloruro potassico allo stato di fele di vetro. Il nitro, l' arsenico e il manganese forniscono l' ossigeno necessario per bruciare le materie combustibili che potrebbero trovarsi nella massa e colorirla. L' ossido piombico rende il vetro più fusibile, per conseguenza più omogeneo, con meno bolle e meno strie. Il vetro verde deve il suo colore all' ossido ferroso contenuto nella cenere. Questa tinta diminuisce coll' aggiunta del manganese in giusta proporzione. Si mette pure del manganese nel vetro bianco per togliergli ogni tinta verdastra.

Talvolta si aggiunge alla massa vetrificabile una certa quantità di calce sfiorata all' aria, che più la rende fusibile. Però la proporzione di calce mai non deve giungere oltre un ventesimo del peso totale della massa, altramente il vetro verrebbe attaccato dagli acidi e forerebbe i crogiuoli. Il vetro, che contiene troppo alcali, s' intorbida col tempo, e fiorisce alla superficie. Riscaldandolo, si decompone alla superficie, anche sotto il grado di ebollizione, diviene opaco e si scaglia.

Il vetro di buona qualità è perfettamente trasparente. Il suo peso specifico varia fra 2, 3 e 4, secondo la quantità d'ossido piombico ch' esso contiene. Al calore rovente può essere tirato in fili tanto sottili da potersi appena distinguere ad occhio nudo. È elastico e sonoro. Poche sostanze lo intaccano, tranne l' acido idrofluorico e le forti liscive di alcali caustici. Ad un' alta temperatura, viene intaccato dall' acido solforico concentrato e dall' acido fosforico. L' acqua stessa lo decompone con una lunga ebollizione, come già dissi altrove. Il vetro sodico assai meglio resiste all' azione degli acidi che il vetro potassico, poichè la soda è una base più debole. Il più cattivo di tutti i vetri per l' uso de' chimici, è quello

che contiene molto silicato calcico, poichè la calce non satura tanto acido silicico, durante la fusione, da poter resistere all'azione degli acidi.

Prima di applicar il vetro agli usi della chimica, conviene saggiarlo: la miglior prova a cui si possa sottomettere è quella di farvi bollire dell'acqua regia alcune ore, ed evaporare a secchezza; poi lavare il vetro e farlo seccare. Allorchè, sendo asciutto completamente, il suo fondo non offre alcuna macchia, se nè conchiuda ch'è di buona qualità. Nelle analisi non devesi mai usar vasi di vetro il quale non abbia sostenuto questa prova; non è raro trovarne (in Isvezia) che non resista, poichè si usa quasi generalmente la potassa, non già la soda, per fabbricarlo.

Si chiamano *flussi* certe sorta di vetri coloriti, coi quali s' imitano diverse piet re gemme. Per ottenerli, si comincia a preparare una massa vetrosa e limpida, chiamata *strass*, che componesi con un' oncia di cristallo di rocca bene polverizzato, una mezz' oncia di carbonato sodico calcinato, tre grani di borace calcinato e trenta grani di carbonato piombico; bene meschiate queste diverse sostanze, si fanno lentamente roventare per un quarto d'ora, poi fondere al più forte calore che si possa produrre. Lasciando raffreddare lentamente il fornello, coi crogiuoli ch' esso contiene, la massa vetrosa non ispezzasi punto. Rifondendo questo vetro cogli ossidi metallici, ottengonsi i flussi vetrosi coloriti. Si colorisce in *rosso* colla porpora d' oro e coll' ossido rameoso. Quest' ultimo fornisce un bellissimo vetro rosso; ma ha l' inconveniente d'esser soggetto a convertirsi in ossido rameico e tingere allora il vetro in verde; si può restituire a questo la sua tinta rossa aggiungendo una piccola quantità di un corpo disossidante, come la limaglia di stagno o di ferro od il nero fumo. L' ossido antimonico, massime vetrificato, produce il *giallo*. Aggiungendo del ferro, si ottiene una tinta *arancia*. L'ossido e il cloruro argentici coloriscono ugualmente il vetro in giallo; ma spesso questi corpi gli partecipano nel tempo stesso una tinta

opalina. Il *verde* si ottiene coll' ossido rameico di cui alcuni grani bastano per colorire una mezz'oncia di strass. L' ossido cromoso è quello che fornisce il più bel verde smeraldo. Si ottiene l'*azzurro* coll'ossido cobaltico; il *nero* aggiungendo allo strass molto ossido ferroso (battiture di ferro); il *violetto* col manganese. Mutando le proporzioni e modificando il modo di associazione di queste sostanze, ottiensi una infinita diversità nelle tinte e nelle gradazioni dei flussi coloriti.

Il vetro opaco bianco, che chiamasi *vetro latteo*, ottiensi facendo fondere il vetro con ossa calcinate a bianco. Un terzo di polvere d' ossa lo rende bianco perfettamente ed opaco.

Si dà il nome di *smalto* ad un vetro bianco ed opaco, che preparasi nella seguente maniera: si fanno fondere, nella muffola di un fornello di coppellazione, 3 parti di stagno puro e 10 di piombo, e si calcina il miscuglio finchè siasi convertito in un ossido bianco e senza colore. Allora si fa fondere quest' ossido con 10 parti di silice pura, 2 di carbonato potassico o sodico, e per ogni libbra della massa con 8 grani di manganese. Questa massa serve a cuoprire dei fogli di oro o di rame. A tale oggetto la si polverizza perfettamente, si sottopone alla levigazione, si stende uniformemente questa polvere alla superficie del metallo, e si fa riscaldare il tutto nella muffola d' un fornello di coppellazione; poi si polisce lo smalto che trovasi attaccato al metallo. In tal guisa si fabbricano i quadranti degli orologi (1).

(1) Si può indi pingere su questo smalto con particolari colori che si mettono al fuoco quando sono asciutti. Il color *porporino* ottiensi colla porpora d' oro, o meglio anche coll'oro fulminante, che si mesce con 4 a 20 parti di smalto in polvere fina ed un poco di nitro e di borace: il *rosso*, con allume e vetriolo di ferro che si mesce insieme e calcinasi finchè siasi scacciato l' acido solforico: 3 parti di allume ed 1 di vetriolo danno un colore di *carne*, e con più vetriolo si ha un *rosso* più carico. L' ossido ferrico solo, senza allumina, darebbe un vetro verdastro. Per avere il *giallo*, si prendono uguali parti o proporzioni diverse d' ossidi antimonico e piombico, che mesconsi con uguali parti di allume e di sale ammoniaco, e si calcina il miscuglio finchè il tutto abbia acquistato

Debbo anche, per terminare questo articolo, discorrere intorno alla modificazione del vetro che chiamasi *porcellana di Reaumur*, dal nome del suo inventore. La si ottiene circondando il vetro di gesso o di sabbia, ponendolo così in un forno, e tenendolo lungo tempo al rovente, senza fonderlo. Perde allora la sua trasparenza, acquista una supeficie ineguale, resiste meglio che prima alle variazioni della temperatura ed agli urti esterni, scalfisce il vetro, scintilla coll' acciarino e rassomiglia in qualche modo alla porcellana. Si credette lungo tempo che il vetro trattato in tal guisa perdesse una gran parte del suo alcali, e quanto restava contenesse maggior quantità di silice; il che è un errore. La composizione del vetro rimane la stessa; ma, durante l'ammollimento che il calore lungo tempo sostenuto gli fa provare, le sue molecole cangiano di situazione le une rispetto alle altre, ed obbedendo alla lor forza di aggregazione, acquistano una tessitura cristallina. La porcellana di Reaumur altro dunque non è che una massa vetrosa cristallina.

Acetato sodico. I cristalli di questo sale fioriscono lentamente all'aria, e perdono così 40,11 per 100 del loro peso. L'acetato ha un sapore salato, acre, niente disaggradevole. Disciogliesi in 2, 86 parti d'acqua fredda. È solubile nell' alcoole.

Tartrato sodico. 1.° *Tartrato neutro.* Questo sale è inalterabile all'aria, ma fiorisce e cade in polvere quando riscaldasi lentamente. È solubile in cinque parti d'acqua fredda, ed in tutte le proporzioni nell' acqua bollente, a tal che si può ottenerlo liquido in $\frac{1}{24}$ di parte di quest' ultima. Non è per nulla solubile nell' alcoole anidro. Dietro Bucholz, contiene 17 per cento di acqua.

un bel color giallo. Il solfato e il fosfato argentici danno del pari questa tinta. Il *verde* si ottiene coll' ossido cromico e coll' ossido rameico: però quest' ultimo ha d' uopo d' essere fuso con una polvere di smalto meno fusibile, senza di che esso cola. Il cobalto fornisce l' *azzurro* ed il manganese, il *violetto*. Tutti questi colori si uniscono con smalto in polvere. Gli ossidi uranoso ferrico e cobaltico forniscono il *nero*, o piuttosto i due primi producono un verde e l' altro un azzurro sì carichi, che paiono neri.

2.° *Bitartrato sodico.* Lo si ottiene sciogliendo il sale precedente in otto parti d' acqua bollente, e mescendolo con metà del suo peso d' acido tartrico disciolto nella minor acqua possibile. Dopo l' evaporazione, il liquore fornisce piccoli cristalli col raffreddamento. Questo sale ha un sapor acido, debolmente salato. Disciogliesi in otto parti d' acqua fredda, e in 1,8 d'acqua bollente, ma è insolubile nell'alcoole. Contiene 15 per cento d'acqua. Come il bitartrato potassico, si unisce all' acido borico, con cui produce un sal acido che, evaporato a secchezza, si umetta all' aria.

Tartrato potassico-sodico (sal di Seignette). Per ottenerlo si neutralizza il cremore di tartaro colla soda, e si evapora lentamente la dissoluzione per farla cristallizzare. Allo stato cristallizzato, questo sale contiene spesso una certa quantità di tartrato calcico di cui si dee dispogliarlo sciogliendolo e facendolo cristallizzare di nuovo. Lo si prepara del pari saturando di potassa sei parti di cremore di tartaro, ed aggiungendovi poi una dissoluzione di cinque parti di solfato sodico cristallizzato. Dopo l'evaporazione, si ottengono de'cristalli, prima di solfato potassico e poi di tartrato potassico-sodico. Questo sale è osservabile pel grande volume de' suoi cristalli. Ha un sapore salato, disaggradevole ; poco si altera all' aria, e fiorisce soltanto alla superficie quando l' aria è secca e calda. Contiene 30 per 100 d'acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno sta a quello delle due basi riunite come 5 : 1. Disciogliesi in due parti e mezza d' acqua fredda ed in una quantità minore d' acqua calda. Si adopera in medicina : il suo nome gli viene da quello di un farmacista de La Rochelle, che lo scoperse.

Chiamasi *tartaro borato* (cremor di tartaro solubile) un sursale che preparasi disciogliendo tre parti di cremore di tartaro ed una di borace in sei parti di acqua, ed evaporando il liquore fino a secchezza. Il residuo è una massa viscosa ed agglomerata, che umettasi facilmente all' aria. Le quattro parti di sale che vennero impiegate, forniscono soltanto 3, 6 di sale doppio secco. Questo

disciogliesi, in uguali parti d' acqua fredda, e, disciogliendosi, di ordinario depone un po' di tartrato calcico. Non è niente solubile nell' alcoole, e non è quasi decomposto dagli acidi, eccetto l'acido tartrico che ne separa un poco di cremore di tartaro. Questo sale sembra essere un esempio di quelle doppie combinazioni nelle quali, non solo gli acidi, ma anche le basi differiscono le une dalle altre; combinazioni che sono rarissime. Si usa (in Isvezia), sebbene di rado, in medicina.

Pirotartrato sodico. È un sale deliquescente.

Citrato sodico. Fornisce de'cristalli prismatici, leggermente efflorescenti, disciogliesi in tre quarti del suo peso d' acqua fredda, ed entra in fusione, per l' azione, del calore, prima di carbonizzarsi.

Malato sodico. È una massa salina deliquescente. Il *surmalato sodico* cristallizza.

Benzoato sodico. Fornisce de' cristalli aciculari che fioriscono all' aria, sono solubilissimi nell' acqua ed hanno un sapore dolciastro, piccante. E' poco solubile nell' alcoole, anche bollente.

Gallato sodico. E' una massa salina irregolare.

Mucato sodico. Forma piccoli cristalli granellosi, che esigono cinque parti d' acqua bollente per disciorsi, e depongonsi in gran parte col raffreddamento.

Piromucato sodico. Cristallizza difficilmente, umettasi all'aria, e si discioglie appena nell' alcoole.

Succinato sodico. Fornisce de' cristalli prismatici, ha un sapore amaro e si decompone ad una temperatura elevata senza entrare in fusione. Usasi come reagente per separare l' ossido ferrico dagli altri ossidi metallici.

Formiato sodico. Cristallizza dopo l' evaporazione, e non diviene umido all' aria. Disciogliesi in due parti d' acqua fredda.

Seleniato sodico. Lo si ottiene facendo detonar il selenio col nitrato sodico. Rassomiglia al solfato, non solo quanto alla forma

cristallina e a' multipli dell' acqua di cristallizzazione, ma ancora relativamente alle singolari variazioni che presenta la di lui solubilità a differenti temperature. Si può ottenerlo cristallizzato senz' acqua di cristallizzazione.

Selenito sodico. 1.° *Selenito neutro.* Disciogliesi facilissimamente nell'acqua. Il suo sapore somiglia a quello del borace. Dopo essere stato ridotto a consistenza di estratto, la sua dissoluzione depone, quando si continua ad evaporarla, ma non col raffreddamento, piccoli grani cristallini, mentre la superficie del liquore ricuopresi d'una crosta di bianco di smalto. Quando è perfettamente secco, conservasi all' aria senza provare alterazione. L' alcoole non lo discioglie minimamente.

2°. *Biselenito sodico.* Non cristallizza che quando la sua dissoluzione, evaporata fino a consistenza di sciloppo, viene abbandonata a sè stessa in luogo fresco. Forma una massa sì di figure stellate che di grossi grani composti di raggi concentrici. Non è per nulla efflorescente; ma, quando riscaldasi, perde la sua acqua, poi fondesi in un liquido giallo chiaro, che, col raffreddamento, diviene bianco cristallino e acquista una spezzatura raggiata. Alla temperatura del rosso nascente, l'eccesso d' acido selenioso si volatilizza sotto forma d' un fumo bianco, e non rimane più da ultimo che un sale neutro.

3.° *Quadriselenito sodico.* Cristallizza in raggi quando abbandonasi all' evaporazione spontanea. Non è efflorescente.

Arseniato sodico. Per ottenerlo si satura l'acido arsenico col carbonato sodico, che mettesi in leggero eccesso. Cristallizza in grossi e bei cristalli che prontamente fioriscono. La soluzione di questo sale reagisce alla maniera degli alcali, e comportasi d' altronde perfettamente come il fosfato che vi corrisponde. I cristalli contengono una quantità d' acqua di cristallizzazione il cui ossigeno è multiplo per 12 di quello della base, vale a dire giunge a 0, 548 del peso de' cristalli. L. Gmelin dimostrò che, quando que-

sto sale cristallizza ad una temperatura di + 18 a + 20 gradi in una dissoluzione concentrata, abbandonata alla spontanea evaporazione, non contiene che 44 per 100 d'acqua di cristallizzazione il cui ossigeno è ottuplo di quel della soda. Non fiorisce all'aria, ed affetta una forma cristallina diversa da quella dell'altro. Mitscherlich ritrovò che, aggiungendo a una dissoluzione di questo sale tanto acido arsenico finchè il liquore divenga affatto neutro, si ottiene una combinazione nella quale l'acido contiene tre volte ed un terzo altrettanto ossigeno della base: d'onde segue che questa combinazione è proporzionale al surfosfato baritico ottenuto trattando il fosfato baritico acido coll'alcoole. La dissoluzione di questo sale si decompone coll'evaporazione, fornisce de' cristalli del sale di cui più sopra parlossi, mentre rimane nell'acqua-madre un sale con eccesso d'acido. Adoperando la dissoluzione del sale cristallizzato e dotato di reazione alcalina, per precipitare de' sali piombici o baritici neutri, il liquore che surnuota al precipitato è neutro, poichè la decomposizione reciproca è completa; ma se usasi, per operare questa precipitazione, una dissoluzione perfettamente neutra d'arseniato sodico, il liquore soprastante è acido, poichè la composizione dei precipitati è proporzionale all'arseniato sodico che cristallizza quando si evapora la dissoluzione neutra. Molte basi hanno una tendenza manifesta a formare dei sali basici coll'acido arsenico, del pari che coll'acido fosforico. Tali sono la calce, la magnesia, l'ossido zinchico, l'ossido rameico, l'ossido argentico, l'ossido mercurico ed alcuni altri. Se si mesce una dissoluzione neutra d'una di queste basi colla dissoluzione dell'arseniato sodico cristallizzato, precipitasi un sottosale ed il liquore esercita una reazione acida.

Ottiensi del *biarsenato sodico* versando l'acido arsenico nella soluzione del sale precedente, finchè il liquore più non precipita il cloruro baritico. Questo sale fornisce coll'evaporazione grossi cristalli, non efflorescenti, la cui forma è il prisma retto a base romboidale. Questi cri-

stalli contengono 19,71 per 100 d' acqua, il cui ossigeno sta a quel della base come 4 : 1.

Arseniato potassico-sodico. Lo si ottiene nella medesima guisa del fosfato doppio corrispondente, con cui ha una rassomiglianza perfetta. È composto di 30,24 parti d' arseniato potassico, 26,65 d' arseniato sodico e 44,11 d'acqua, il cui ossigeno sta a quello d' una delle due basi come 17: 1.

Arsenito sodico. Dopo l' evaporazione, forma una massa viscosa, ed il licore, vaporato fino a consistenza di sciloppo, fornisce, col raffreddamento, piccoli cristalli granellosi.

Cromato sodico. Lo si ottiene nella medesima guisa del sale potassico, sì allo stato neutro che a quello di sursale. Fornisce de'cristalli gialli, trasparenti e leggermente solubili nell' alcoole.

Molibdato sodico. Produce grossi cristalli, efflorescenti all' aria e solubilissimi nell' acqua. Gli acidi ne precipitano un surmolibdato.

Tunstato sodico. Fornisce cristalli inalterabili all' aria, che hanno un sapor acre, e disciolgonsi in due parti d'acqua bollente e in quattro d' acqua fredda. Gli acidi ne precipitano un surtunstato. Il sale neutro mentre si fonde discioglie molto acido tunstico, e rappigliasi, col raffreddamento, in una massa moltissimo cristallina.

Parlai, nel primo volume, parte seconda, della combinazione dell' ossido tunstico colla soda (Ved. pag. 457.).

Antimoniato sodico. Antimonito sodico. Si sa solo di questi sali che sono solubili nell' acqua.

Tellurato sodico. Non lo si è ancora studiato.

Tantalato sodico. Lo si ottiene nella medesima guisa del sale potassico. È meno solubile nell'acqua, e precipitasi, in gran parte, durante il raffreddamento della dissoluzione bollente, sotto forma d'una polvere bianca.

Manganato sodico. Ottiensi come il sale potassico. Si conosce un manganato verde ed un ossimanganato neutro che è rosso. Questo ultimo cristallizza, ma più difficilmente del sale potassico, cui d'altronde somiglia.

C. *Solfosali di sodio.*

Solfoidrato sodico. Lo si ottiene nelle guisa medesima che il solfoidrato potassico, cui rassomiglia per ogni riguardo. Fornisce de' cristalli senza colore e deliquescenti all'aria. È solubile pur nell'alcoole. Mescendo una dissoluzione concentrata di questo sale con una soluzione concentrata di idrato sodico, e lasciando freddare il miscuglio, formansi de' prismi retti a quattro piani, terminati da sommità a quattro facce, che sono un solfuro sodico con acqua di cristallizzazione, riguardato altre volte come un sottoidrosolfato di soda.

Solfocarbonato sodico. È un sale giallo, che cristallizza in una dissoluzione concentratissima, umettasi all' aria e disciogliesi agevolmente nell'alcoole.

Solfarseniato sodico. 1.° *Solfarseniato neutro.* La sua dissoluzione fornisce, quando si evapora, un liquido viscoso, che finisce diseccandosi a un dolce calore, e diviene d' un giallo citrino. All' aria umida si rammollisce. Se contiene un eccesso di solfido arsenico, ingiallisce prima di diseccarsi. Ad un dolce calore fondesi nell'acqua combinata che esso contiene e che si volatilizza; col raffreddamento, ripiglia la forma solida. La massa fusa è poco colorita; raffreddata, è gialla.

2.° *Solfarseniato sesquisodico.* Lo si ottiene tanto precipitando il sale neutro coll' alcoole, quanto aggiungendoci del solfoidrato sodico, ed abbandonando il miscuglio all' evaporazione spontanea. L' alcoole lo precipita in pagliette cristalline, d'un bianco di neve, che possono esser raccolte sopra un feltro, lavate coll' alcoole e diseccate. Ben lavate, rimangono bianche dopo la diseccazione. La soluzione acquea di questo sale, che è quasi senza colore, fornisce cristalli regolari. Io l'ottenni sotto varie forme. Una soluzione di solfido arsenico nella soda caustica produce tavole romboedriche irregolari, con una croce diagonale, da cui partono de' raggi che costituiscono la tavola. Il sale, precipitato coll' alcoole e ridisciolto nell' acqua bollente, cristallizza, col raffreddamento, in lunghi prismi a sei piani, un po' appiattiti,

con due angoli acuti. Una spontanea evaporazione, od una lenta cristallizzazione col raffreddamento diede prismi tetraedri, trasparenti, a base romboidale, e le cui sommità aveano una faccetta in ciascuno degli angoli acuti; infine, con una cristallizzazione più lenta ancora, ottenuta ad una temperatura inferiore allo zero, ebbi degli ottaedri bianchi ed opachi a base romboidale. I grossi cristalli trasparenti hanno una debole tinta giallastra ed uno splendore paragonabile a quello del diamante. I cristalli opachi sono d' un bianco di latte. Questo sale non prova alcun' alterazione all' aria. Facilmente disciogliesi, e in grande quantità, nell' acqua. Posto nel vuoto, sopra una capsula contenente acido solforico, non perde la sua acqua di cristallizzazione alla temperatura ordinaria; ma se si fa riscaldarlo lentamente, quest' acqua sfugge, e i cristalli divengono d' un bianco latteo, senza perdere la loro forma. Se infine lo si riscalda fortemente, diviene giallo, e svolge un poco di gas solfido idrico, probabilmente perchè una parte della base in eccesso decompone dell' acqua e convertesi in soda. Riscaldato in un apparato distillatorio, fondesi nella sua acqua di cristallizzazione, e produce un liquido appena colorito in giallo; l' acqua si evapora a poco a poco, e rimane un sale bianco, che, sulla fine della diseccazione, produce una sorta di crepitazione mentre svolgesi un pò' di gas solfido idrico, ed il sale diviene giallo; dopo di che, questo fondesi tranquillamente e senza decomporsi in un liquido rosso carico, ingiallisce col raffreddamento, e si ridiscioglie completamente nell' acqua, dopo avere ripreso la sua acqua di cristallizzazione ed essere divenuto bianco. Contiene 32,7 per 100 d' acqua di cristallizzazione, il cui ossigeno sarebbe quintuplo di quel della base, se questa si ossidasse.

3.° *Bisolfarseniato sodico.* Lo si ottiene mediante l'alcoole. Non è conosciuto che allo stato di dissoluzione in questo liquido, che, quando se ne stilla una parte, lascia un sursolfuro in pagliette cristalline perfettamente belle.

4.° Ottiensi un sale sursaturato di solfido arsenico col metodo stesso con cui ottiensi il sursale potassico. È giallo e polveroso.

Solfarseniato potassico-sodico. È prodotto dal miscuglio dei due sali. I due sottosali cristallizzano insieme in tavole a quattro piani, regolarissime e senza colore, o leggermente colorite in giallo.

Solfarsenito sodico. Iposolfarsenito sodico. Comportansi come i sali potassici corrispondenti.

Solfomolibdato sodico. Lo si ottiene decomponendo, col gas solfido idrico, il molibdato sodico neutro cristallizzato; il liquore evaporato fornisce, ma soltanto dopo esser giunto ad un alto grado di concentrazione, piccoli cristalli granellosi, d'un rosso intenso, ne' quali la massa intiera convertesi. È difficilissimo ottenere questo sale in cristalli regolari; e dopo essere stato disciolto più volte di seguito, diviene d'un rosso chiaro e raggiato, a cagione del molibdato rigenerato che trovasi allora mesciuto con esso. Una volta io ottenni col raffreddamento alcuni prismi lunghi e fini, che, dopo essere stati diseccati su carta bibula, riflettevano una luce verde come il sale potassico. Il solfomolibdato sodico è molto più solubile nell' alcoole che il solfomolibdato potassico; per ciò non precipitasi, o almeno in piccolissima quantità, dalla sua dissoluzione acquosa quando vi si versa dell'alcoole. Al calore rovente, si decompone lasciando una piccolissima quantità di sale che sfuggì alla decomposizione.

Io ho tentato di preparare questo sale facendo fondere insieme del carbonato sodico, del solfo, del carbone polverizzato ed un eccesso di solfuro molibdico naturale; con questo metodo, ottenni una certa quantità di solfomolibdato, ma talmente mesciuto di solfuro di sodio, ch' era impossibile separarne il sale puro coll' evaporazione. Sembra, per ciò, che, a riuscirci, occorra impiegare un maggior eccesso di solfuro molibdico naturale, di quello che trattandosi di preparare a tal modo il sale potassico. Come quest' ultimo, il solfomolibdato sodico, può fornire un sale soprassaturato di solfido molibdico, che è poco solubile nell'acqua, e che, sotto tutti i rapporti, somiglia talmente al sale potassico, che non si saprebbe distinguerlo ai suoi caratteri esterni. Il metodo di preparazione è pure lo stesso.

Ipersolfomolibdato sodico. Comportasi come il sale potassico, e lo si ottiene nella medesima guisa.

Solfotunstato sodico. Ottiensi come il solfotunstato potassico. Cristallizza difficilmente. La miglior maniera di averlo sotto forma di cristalli, è quella di abbandonare la sua dissoluzione alcoolica all'evaporazione spontanea. I cristalli son rossi, ed hanno una forma confusa. Umettansi all'aria e divengon giallastri.

Con un eccesso di base si ottiene un sale ugualmente solubile nell'alcoole, molto deliquescente, e decomponsi tostamente all'aria.

Solfotellurato trisodico. Non cristallizza, e si disecca in una massa salina gialla, cui l'aria decompone prontamente.

III. *Sali di litio.*

I sali di litio si distinguono per la proprietà che possede la litinia di formare un sale poco solubile coll'acido fosforico. Una soluzione salina contiene litio, quando non viene precipitata a freddo dalla potassa caustica, nè alla temperatura dell'ebollizione dal carbonato potassico; quando viene intorbidata, evaporandola dopo averci aggiunto del fosfato sodico; e quando, dopo la diseccazione di questo licore, si ottiene una massa salina che, disciolta dall'acqua, lascia una polvere bianca, che precipita lentamente al fondo del sale. In generale, i sali di litio distinguonsi per la loro grande fusibilità che comunicano anche ad altri sali, cui se ne aggiunga piccola porzione. Se infiammasi una soluzione alcoolica d'un sale di litio, essa arde con una fiamma rossa-porporina. Se si fa un miscuglio d'una parte di spato-fluore in polvere fina e d'una parte e mezza di solfato ammonico, e si aggiunge un poco di questo miscuglio ad un sale solido contenente del litio, e riscaldisi il tutto al cannello, la fiamma si colorisce dapprima in verde, per effetto della decomposizione dell'ammoniaca; poi, quando la massa si fonde, in rosso-porpora.

A. *Sali aloidi di litio.*

Cloruro litico (muriato di litinia). E' solubilissimo nell'acqua, e cristallizza in cubi, quando si evapora la soluzione col calore. Questo sale è più deliquescente di ogni altro, disciogliesi nell'alcoole anidro, entra facilmente in fusione, e spande de' fumi quand' è riscaldato fino al rovente.

Lasciando il cloruro litico esposto all'aria, finchè sia caduto in deliquescenza e fuso, si ottengono, secondo Hermann, dopo qualche tempo, grossi cristalli regolari che contengono 46 $\frac{1}{2}$ per cento d' acqua di cristallizzazione; cioè quattro volte altrettanta di quella che bisognerebbe per ossidare il litio. Se tolgansi questi cristalli pigliandoli co' diti, e pongansi su carta bibula, le parti che furono in contatto coi diti divengono all' istante stesso opache, fenomeno che si propaga in tutta la massa; e quando si toccano i cristalli così divenuti opachi, riduconsi istantaneamente in polvere cristallina.

Fluoruro litico. 1.° *Fluoruro neutro.* E' quasi tanto poco solubile nell' acqua quanto il carbonato. Evaporando la soluzione di questo sale, depongonsi alla superficie del liquido piccoli cristalli che, diseccati, rassomigliano ad una polvere farinacea finissima, la quale, veduta col microscopio, sembra composta di cristalli opachi, e si fonde al calore rovente in una massa trasparente, che perde la sua limpidezza solidificandosi.

2.° *Fluoruro acido.* Più solubile del sale precedente, disciogliesi per altro con difficoltà. La soluzione fornisce piccoli cristalli che si decompongono, e passano allo stato di fluoruro neutro, esposti al calore rovente.

Fluoruro borico-litico. Lo si prepara precipitando il solfato litico col fluoruro borico-baritico. Disciogliesi facilmente nell'acqua: la dissoluzione fornisce, con una lenta evaporazione a + 40 gradi, grossi cristalli prismatici. Esposto all' aria, umettasi, ritorna liquido e depone

allora piccoli cristalli romboedrici, la cui composizione non è ancor conosciuta.

Fluoruro silicico-litico. Disciogliesi difficilmente nell' acqua e diviene più solubile con un eccesso d'acido. Coll'evaporazione, cristallizza in piccoli grani che, veduti col microscopio, presentansi come prismi a sei piani. Tenendolo lungo tempo in bocca, si sente un sapore amaro acidetto. Entra in fusione al calore rovente, ma ritiene ostinatamente il fluorido silicico.

B. *Ossisali di litio.*

Solfato litico. Cristallizza in prismi piatti od in tavole; i cristalli sono più voluminosi quando la dissoluzione contiene un eccesso d'acido, ma non formasi alcun sursale. Contengono 14, 20 per 100 di acqua, il cui ossigeno è uguale a quello della litinia. Il sale puro non entra in fusione al calore rovente; ma quando trovasi mesciuto con piccola quantità d'un altro solfato, fondesi al rosso nascente, ed allorchè ci si aggiunge del solfato calcico anche in piccolissima proporzione, fondesi sotto il calore rovente. E' solubilissimo nell' acqua, e non prova alcun' alterazione esposto all' aria. L'alcoole lo scioglie in piccola quantità.

Nitrato litico. E' un sale solubilissimo, che cristallizza con una lenta evaporazione: è estremamente fusibile, s' umetta prontamente all' aria ed ha lo stesso sapore del nitro.

Fosfato litico. 1.° *Fosfato neutro.* E' così poco solubile, che, quando si aggiunge dell' acido fosforico ad una soluzione d'acetato litico, quasi tutto il fosfato formatosi precipita dopo qualche tempo.

2.° *Surfosfato.* E' solubilissimo nell' acqua; ed esponendo la soluzione all' evaporamento spontaneo, cristallizza in grani trasparenti.

Fosfato sodico-litico. Lo si ottiene aggiungendo del fosfato sodico alla dissoluzione d' un sale litico, che evaporasi poscia a secchezza. Il licore s' intorbida quando si fa il miscuglio: però la maggior parte del

sale doppio non sembra formarsi che durante la diseccazione della massa salina. Trattando questa con una piccola quantità di acqua, il sale doppio rimane sotto forma d' una leggera polvere bianca. E' insolubile in un licore contenente fosfati, pochissimo solubile nell' acqua fredda, ed un poco più solubile nell' acqua bollente. In questo sale doppio, i due fosfati contengono la stessa quantità d' acido fosforico. Il sale che venne sottomesso alla calcinazione contiene 15, 08 per 100 di litinia. Il fosfato sodico-litico è sì poco solubile nell' acqua fredda, che la sua formazione serve a provare la esistenza della litinia nelle soluzioni che non ne contengono che soli vestigi. Si comincia ad aggiungere il carbonato sodico alla dissoluzione, la si evapora a secchezza, si calcina la massa e la si discioglie con acqua; con questo metodo si perviene ad eliminare le terre ed i sali che l' acido fosforico potrebbe precipitare. Si mesce poscia il licore con fosfato sodico puro (1), e lo si evapora fino a secchezza. Trattando la massa salina coll' acqua, il sale doppio rimane indisciolto. Pel suo aspetto, somiglia perfettamente alle combinazioni insolubili dell' acido fosforico colla calce o colla magnesia; ma ne differisce per li seguenti caratteri. Mesciuto con carbonato sodico, riscaldato sopra un foglio di platino fino al punto di entrare in fusione, il sale doppio si fonde in una massa trasparente, che perde la sua limpidità, solidificandosi. I sali terrosi, al contrario, non fondonsi col carbonato alcalino. Se si fa l' esperienza sul carbone, il sale doppio fuso introducesi col carbonato sodico nel carbone; i sali terrosi, al contrario, rimangono sopra il carbone, mentre il sale sodico viene assorbito.

Carbonato litico. E' pochissimo solubile, entra in fusione al rovente bruno, e lascia una massa d' un bianco di smalto, a spezzatura appannata. La sua soluzione acquea depone, durante l' evaporazione, una crosta salina irregolare. Questo sale è insolubile nell' alcoole. Dopo

(1) Per assicurarsi che questo fosfato non contiene alcun fosfato terroso, si aggiunge del carbonato sodico alla dissoluzione, si evapora a secchezza e si tratta il residuo con acqua: se contenesse un fosfato terroso, ciò che avvien d' ordinario, questo sale rimarrebbe indisciolto.

essere stato saturato di gas acido carbonico, è un po' più solubile, e fornisce, coll' evaporazione spontanea, una crosta di piccoli grani cristallini, che fortemente crepitano quando riscaldansi. Incontrasi il carbonato litico allo stato di dissoluzione in alcune acque minerali della Boemia.

Ossalato litico. Questo sale cristallizza, sebbene difficilmente, in masse saline, poco voluminose ed opache, che affettano la forma di funghi; discioglíesi facilmente nell'acqua. Con un eccesso di acido, forma un sale poco solubile, che si depone sotto forma di piccoli grani cristallini trasparenti.

Borato litico. Questo sale somiglia al borace; il suo sapore e le sue reazioni sono alcaline. Al fuoco, rigonfiasi, poi si fonde in un vetro limpido.

Acetato litico. Questo sale è deliquescente e fornisce, con una evaporazione prolungata, una massa simile alla gomma, che non offre alcun vestigio di cristallizzazione.

Tartrato litico. E' solubilissimo, massime contenendo un eccesso di acido. La soluzione fiorisce durante l' evaporazione. Neutralizzando il bitartrato potassico o sodico col carbonato litico, formasi un sale doppio, che si discioglie facilmente nell'acqua, e fornisce coll' evaporazione de' cristalli prismatici, che fioriscono alla superficie quando si lasciano in contatto coll' aria.

Mucato litico. Forma degli aghi bianchi e brillanti, che perdono la loro trasparenza all' aria e si disciolgono facilmente nell' acqua.

Malato litico. Evaporando la soluzione di questo sale sì neutro, sì con eccesso di acido, si ottiene un liquore sciloppos0, incristallizzabile, che non si può ridurre, mediante un dolce calore, in una massa salina solida.

Benzoato litico. Diseccasi, coll' evaporazione, in una massa bianca, opaca, nulla cristallina, che facilmente si discioglie nell' acqua.

Selenito litico. Umettasi all' aria, entra in fusione sotto il calore rovente, e fornisce un liquido gial o che si rappiglia col raffreddamen-

to in una massa cristallina translucida, a splendore iridescente, composta di grandi lamine.

Cromato litico. È solubilissimo e cristallizza in prismi obliqui di color giallo.

C. *Solfosali di litio.*

Si ottiene il solfuro litico, che serve di base a questi sali, ripristinando il solfato con carbone in polvere in una storta di porcellana. Non conviene adoperare un eccesso di carbone, perch' esso darebbe alla massa ripristinata proprietà piroforiche. Il solfuro litico è molto solubile nell' acqua. Una piccolissima quantità di ferro basta per dare alla soluzione una tinta verde che si conserva lungo tempo, anche durante la digestione in vasi chiusi. A preferenza, allo stato di dissoluzione si usa il solfuro litico per preparare i solfati di litio.

Solfoidrato litico. Lo si prepara saturando di solfido idrico una soluzione di solfuro litico; si ottiene una dissoluzione senza colore che si evapora in una storta in un' atmosfera di gas idrogeno, fino a consistenza leggermente sciloppcsa. Si ha così un liquore di un giallo di mele pallido, che non cristallizza nè pure a — 10 gradi. Si continua ad evaporarlo nel vuoto, sulla potassa calcinata, finchè non coli quasi più; si vede allor comparire una massa salina irregolare; e a poco a poco tutto il liquido passa a questo stato. Tale massa umettasi all'aria, e facilmente disciogliesi nell'alcoole. Evaporata al contatto dell' aria, la soluzione fornisce lunghi prismi gialli, che sono un solfuro di litio contenente due volte altrettanto solfo della solfobase. Se si fa passare una corrente di gas solfido idrico sopra il carbonato litico riscaldato al rovente, si ottiene una massa d'un bruno carico, che in fine si fonde, e dopo il raffreddamento è leggermente giallastra o quasi senza colore. Questa massa precipita i sali manganosi con isviluppo di gas solfido idri-

co; consiste, per conseguenza, in solfoidrato litico anidro, che, come i sali corrispondenti degli altri alcali fissi, sopporta il calore rovente senza decomporsi.

Solfocarbonato litico. E' quasi tanto solubile nell' acqua quanto il sale precedente, e fornisce, evaporando la sua dissoluzione fino a secchezza, una massa salina che umettasi prontamente all' aria. E' solubilissimo nell' alcoole.

Solfarseniato litico. 1.° *Solfarseniato neutro.* Non cristallizza, e si disecca in una massa gialla citrina, che non attrae l' umidità dell' aria e si ridiscioglie del tutto nell' acqua.

2.° *Solfarseniato sesquilitico.* Viene precipitato dall' alcoole sotto forma di grandi pagliette cristalline, brillanti, senza colore, che facilmente si disciolgon nell' acqua, acquistano la forma di prismi esaedri col rapido raffreddamenlo d'una soluzione bollente, e cristallizzano per una spontanea evaporazione in prismi tetraedri appiattiti, a base romboidale. Durante la calcinazione e anche dopo, comportasi come il sale sodico.

3.° Il *bisolfarseniato* e il *sursolfarseniato* litici rassomigliano molto a' sali sodici corrispondenti.

Solfarsenito litico. Presenta le stesse proprietà de' sali analoghi di potassio e di sodio.

Iposolfarsenito litico. Non venne esaminato.

Solfomolibdato litico. E' solubilissimo nell'acqua, e non può essere ottenuto sotto forma cristallina. Evaporando la sua soluzione, ottiensi uno sciloppo bruno, che non fornisce alcun sedimento raffreddandosi; continuando ad evaporarlo, conserva lungo tempo una certa mollezza, e si riduce da ultimo in una massa solida, d' un rosso carico, che non attrae l' umidore dell' aria. Sottomesso all' azione del calore, il solfomolibdato litico si decompone del tutto: trattato il residuo coll' acqua, abbandona a questa del bisolfuro di litio, mentre tutto il molibdeno rimane allo stato di solfuro grigio. Questo sale combinasi con un eccesso di acido molibdico

e produce un sursale, simile ai sali corrispondenti di potassio e di sodio.

Ipersolfomolibdato litico. Offresi sotto forma d' una polvere semi-cristallina, di color giallo chiaro, e simile agli ipersolfomolibdati delle solfobasi precedenti. L' acqua bollente lo scioglie, acquistando un color rosso. La soluzione nulla depone col raffreddamento, e fornisce, quando si evapora, una massa rossa, simile ad un estratto, pochissimo solubile nell' acqua fredda.

Solfotellurato trilitico. Forma una soluzione gialla ,che non si potrebbe far cristallizzare, e facilmente decomponesi all' aria.

FINE DELLA PRIMA PARTE DEL SECONDO VOLUME

INDICE

DELLE MATERIE CONTENUTE

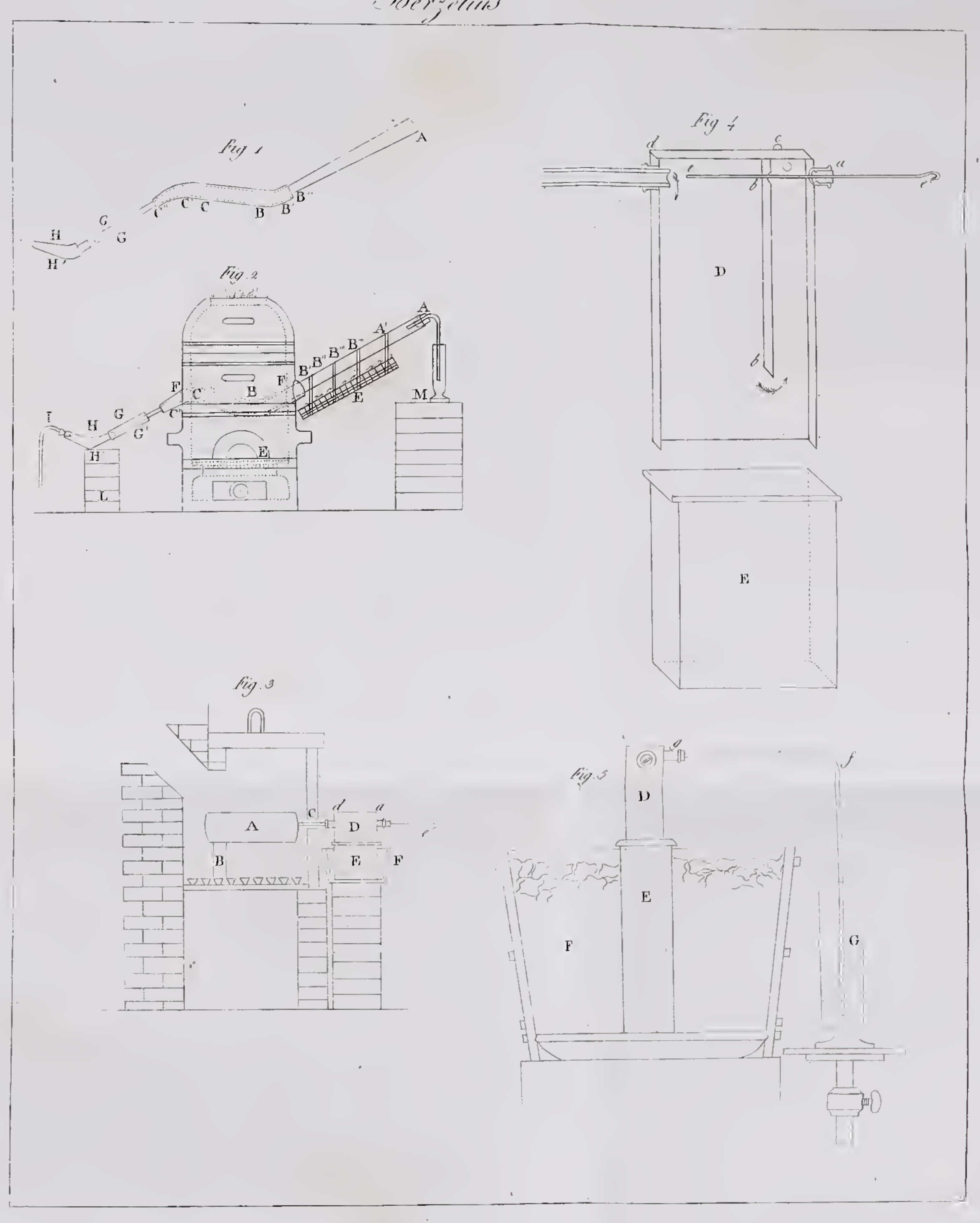
NELLA PRIMA PARTE DEL SECONDO VOLUME.



* *

Fine della Tavola.

Berzelius



Berzelius

